THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André ROGER
Ingénieur chimiste E. N. S. C. L.
Licencié ès-Sciences

1ère THÈSE : "ETUDE DE LA CONDENSATION CATALYTIQUE D'ALDEHYDES ET CETONES INSATURES - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION".

2ème THÈSE : Propositions données par la Faculté

"EFFETS SOLVANTS EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE - APPLICATION A LA CONFIGURATION".

Soutenues le 20 Avril 1966, devant la Commission d'Examen

Messieurs WIEMANN — Président

BRUSSET, MAITTE ... — Examinateurs

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI^e^
1966

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André ROGER
Ingénieur chimiste E. N. S. C. L.
Licencié ès-Sciences

1ère THÈSE : "ETUDE DE LA CONDENSATION CATALYTIQUE D'ALDEHYDES ET CETONES INSATURES - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION".

2ème THÈSE : Propositions données par la Faculté

"EFFETS SOLVANTS EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE - APPLICATION A LA CONFIGURATION".

Soutenues le 20 Avril 1966, devant la Commission d'Examen

Messieurs WIEMANN — Président

BRUSSET, MAITTE ... — Examinateurs

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI^{e}
1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0017

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Janvier 1966

PROFESSEURS

Le Doyen..... M. ZAMANSKY

PRENANT.....	T	Anatomie & histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART.....	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER.....	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER.....	T	Physiologie générale
PIVETEAU.....	T	Paléontologie
ROCARD.....	T	Physique E.N.S.
CARTAN.....	T	Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale
N.....	T	Géométrie supérieure
COULOMB.....	T	Physique du globe
Mlle COUSIN..	T	Biologie animale SPCN
CHRETIEN.....	T	Chimie minérale
BOCQUET.....	T	Zoologie
KASTLER.....	T	Physique E.N.S.
EPHRUSSI.....	T	Génétique
GAUTHERET....	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A. ...	T	Biologie cellulaire
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET....	T	Physique CPEM
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH.....	T	Zoologie
QUENEY.....	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
GALLIEN.....	T	Embryologie
EICHHORN.....	T	Botanique
DE CUGNAC....	T	Biologie végétale SPCN
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER.....	T	Physique du globe
PONCIN.....	T	Mécanique générale
DUBREIL.....	T	Arithmétique & théorie des nombres
QUELET.....	T	Chimie organique
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée

CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie
JUNG.....	T	Géologie
TRILLAT.....	T	Microscopie & diffraction électronique
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES.....	T	Théorie physique
AMIEL.....	T	Chimie générale
HOCART.....	T	Minéralogie & cristallographie
J.P. MATHIEU...	T	Physique optique
COUTEAUX.....	T	Cytologie
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine
JOST.....	T	Physiologie comparée
FORTET.....	T	Calcul des probabilités & physique mathématiques
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel & intégral
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale
MALAVARD.....	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT.....	T	Analyse supérieure
NORMANT.....	T	Synthèse organique
BENARD.....	T	Chimie appliquée
DUGUE.....	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie
ULRICH.....	T	Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques
CHADEFAUD.....	T	Botanique
Mlle LE BRETON.	T	Physiologie de la nutrition
LELONG.....	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS.....	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique
FRANÇON.....	T	Physique SPCN
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique, géologie dynamique
DODEMENT.....	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique mathématique de la physique
ROCH.....	T	Géologie
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique
TERMIER.....	T	Géologie générale
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales
LENNUIER.....	T	Physique M.G.P.
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT...	T	Physique théorique
DIXMIER.....	T	Mathématiques MPC
SOUCHAY.....	T	Chimie générale
AIGRAIN.....	T	Electrotechnique
BRUSSET.....	T	Chimie systématique
LEVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX.....	T	Chimie biologique
Mme HUREL PY...	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER.....	T	Chimie générale I
BRUN.....	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL....	T	Mathématiques (agrégation)
Mme LELONG.....	T	Mathématiques II E.N.S.

BELLAIR.....	T	Géologie S.P.C.N.
COTTE.....	T	Physique électricité
DUBOIS J.E. .	T	Chimie organique physique
LAMOTTE.....	T	Zoologie E.N.S.
OLMER.....	T	Energétique générale
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ...	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
POSSOMPES....	T	Zoologie
PULLMANN.....	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire & radio-activité
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART ...	T	Chimie CPEM
FREYMANN.....	T	Recherches physiques
ROLLET.....	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN..	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY....	T	Géométrie algébrique & théorie des groupes
GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT ...	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBEFESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA.....	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT.....	T	Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN.	T	Electrochimie
MONOD.....	T	Chimie du métabolisme
DE POSSEL....	T	Analyse numérique
CHARLOT.....	T	Chimie analytique
CHATELET.....	T	Chimie CPEM
MATTELER.....	T	Physique SPCN
BOUSSIERES...	T	Radiochimie
Mme COUTURE..	T	Thermodynamique et mécanique physique
FRANC	T	Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI ..	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA.	T	Géologie
HELLER.....	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités

CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL....	T	Physiologie générale
LWOFF.....	T	Microbiologie
SIESTRUNCK...	T	Mécanique physique et expérim.
CABANNES.....	T	Mécanique générale
CAIRE	T	Géographie physique & géologie dynamique
COMOLET.....		Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON		Biologie animale CPEM
OLIVIER		Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radio-activi
BOUGIS.....		Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
RIGAUDY.....	T	Chimie SPCN
COLLONGUES...		Chimie CPEM
DUBERT.....		Biochimie
NOZIERES		Physique générale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF		Océanographie physique
FRANÇOIS.....		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématique MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS ...	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique E.S.E.
SILBER.....	T	Chimie CPEM

UEBERSFELD...	T	Electronique
.....	T	Théories physiques
HERVE.....	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKI....		Physique M.P.C.
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radio-activité
ECHALIER.....		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS.....		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKI..	T	Mécanique industrielle
SIGWALT	T	Chimie SPCN
BLAQUIERE ...		Electronique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONIMSKI ...		Génétique
MALLIAVIN ...	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH.....	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
BOK		Physique propédeutique
CHAPEVILLE ..		Biochimie
BENOIT.....		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G. ..		Biologie végétale CPEM
FAVARD P. ...		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI..		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN-TANNOUDJI		Physique atomique
TAVERNIER....		Physique CPEM
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT ...		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Physique agrégation
FALK-VAIRANT.		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI.....	T	Statistiques
VINH MAU.....		Physique M.G.P.

DUQUESNES.....	Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	Programmation
TREMILLON.....	Chimie MPC
FAYARD	Chimie MPC
BUVET.....	Chimie CPEM
AUTHIER.....	Physique MPC
PICINBONO.....T	Physique CPEM
BONNEFILLE....	Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULAIN

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Janvier 1966

PROFESSEURS

MANGENOT G.....	T	Biologie végétale
JACQUINOT P.....	T	Optique
GUINIER A.....	T	Electricité et physique des solides
GRIVET P.....	T	Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
L'HERITIER P....T		Génétique des virus
LEMEE G.....	T	Ecologie végétale
MOYSE A.....	T	Physiologie végétale
DODE M.....	T	Chimie thermodynamique
DENY J.....	T	Mathématiques
RIVIERE A.....	T	Géologie générale et sédimentologie
MICHEL A.....	T	Chimie minérale
MAY R.....	T	Anatomie comparée
DELANGE H.....	T	Mathématiques
CHAPELLE J.....	T	Physique expérimentale
LACOMBE P.....	T	Métallurgie
BENOIT P.....	T	Physiologie générale
GUINOCHET J.....	T	Biologie végétale SPCN
NERON A.....	T	Mathématiques
NOZERAN R.....	T	Botanique approfondie
CASTAING R.....	T	Thermodynamique
ELLENBERGER F..	T	Géologie structurale
LEDERER E.....	T	Chimie biologique
RIZET J.....	T	Génétique
LENDER T.....	T	Biologie animale SPCN
POITOU G.....	T	Mathématiques
FREON P.....	T	Chimie organique
TONNELAT.....	T	Biologie physico-chimique
BRUNN Jan.....	T	Géologie historique
JEAN M.....	T	Physique nucléaire
BERGERARD J....	T	Zoologie
ROGER J.....	T	Paléontologie
LEFORT M.....	T	Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A...	T	Physique des hautes énergies
JULLIEN J.....	T	Chimie structurale organique
ARNULF A.....	T	Optique

ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T	Mécanique générale
DAVID Serge	T	Chimie agrégation
GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
KOURGANOFF	T	Astronomie
ARNOULT P.	T	Physique électronique
KAHANE J.P.	T	Mathématiques
BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme ROIZEN	T	Physique CPEM
BERTEIN F.	T	Electronique
MALGRANGE B.	T	Mathématiques
CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
FRIEDEL J.	T	Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
MEYER P.	T	Physique théorique et atomique
LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
CERF J.	T	Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
de GENNES P.	T	Physique des solides
Mme MARTY N.		Physique propédeutique
GOURDIN M.		Physique théorique
PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
GORRENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
RIOU M.		Physique nucléaire
BROUSSE R.		Géologie SPCN
LIORET C.		Physiologie végétale
CLAUSER H.		Chimie biologique
JANCOVICI B.		Physique atomique
LURCAT J.		Physique propédeutique
LE BERRE J.		Entomologie
LAVOREL J.		Biophysique
PERIO P.		Physique propédeutique
FETIZON M.		Stéréochimie
CHEMLA M.		Chimie des isotopes
MAZIERES C.		Chimie SPCN
VILKAS M.		Chimie CPEM
BLANDIN A.		Physique des solides
BRUN G.		Génétique
MERCOUROFF		Physique agrégation
ANDRE J.		Microscopie électronique
CHEVALLIER F.		Physiologie animale
Mlle MARCOU		Biologie cellulaire CPEM
BOURDU		Physiologie végétale
BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM
Mlle LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
Mme LAMBERT		Physique CPEM
BIZOT J.C.		Physique MPC
GUIRAUD J.P.		Mécanique
LABOUESSE B.		Chimie SPCN

A ma femme

A ma fille

A nos parents

A Monsieur le Professeur J. Wiemann,
témoignage de profonde reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique structurale de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur Wiemann à qui j'exprime ici toute ma reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

Je remercie Messieurs les Professeurs Maitte et Brusset, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de bien vouloir examiner cette thèse.

Enfin je n'oublie pas tous mes camarades de laboratoire, envers qui je garde une sincère amitié.

Je prie la Direction du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France de trouver, ici, l'expression de ma plus profonde gratitude pour l'aide matérielle précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.

P L A N

pages

- Introduction 1
- Partie théorique 5

I. mécanisme de réaction 7
II. mise au point sur la condensation de l'oxyde de mésityle 13
III. notes sur l'oxyde de mésityle 17

- Partie expérimentale 23

I. matériel utilisé 25
II. étude des condensations. Identification des produits 29
A/ condensation de l'oxyde de mésityle 29
B/ condensations mixtes 49

- Catalyse. Rendements . Cinétique 67

I. catalyse 69
A/ notes sur la catalyse 69
B/ obtention du catalyseur. Analyse 71
II. rendements 73
A/ condensation de l'oxyde de mésityle 73
B/ condensations mixtes 75
III. cinétique (schéma de réactions) 77

- Condensation sous vide de l'oxyde de mésityle...81
- Conclusion 89
- Bibliographie 93

I N T R O D U C T I O N

Les condensations catalytiques d'aldéhydes et cétones α β insaturées ont fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels il faut citer ceux de Bernhauer et de ses collaborateurs (1) sur la condensation en milieu homogène du crotonal, travaux suivis de ceux de Brundmann, (2) toujours en phase liquide. Puis vinrent les études de Wiemann, Martineau, Tiquet (3) sur les condensations à plus haute température donc en phase vapeur. Ensuite, ce furent les travaux entrepris au Laboratoire (4), (5) portant sur les condensations catalytiques d'aldéhydes et cétones éthyléniques en milieu basique hétérogène au four vertical.

Le mécanisme proposé le plus souvent admis, est l'addition de Michaël suivie d'une crotonisation suivant le schéma proposé par Nielsen (9).

Notre travail, portant principalement sur l'étude de l'oxyde de mésityle, nous avons été amené à considérer plus spécialement les travaux de Wiemann (6), Conia (7), Furth (8).

Nous avons repris la condensation de l'oxyde de mésityle, sur lui-même, puis en réaction mixte au four vertical sous pression en employant la magnésie comme catalyseur. Nous avons pu, ainsi, synthétiser de nouveaux produits et établir leur structure.

Notre travail se divisera en trois parties :

- une partie théorique sur le mécanisme de réaction
- une partie expérimentale comprenant l'identification des produits de synthèse
- une partie catalyse comprenant l'étude des rendements, la cinétique pour aboutir à des schémas de réaction.

P A R T I E T H E O R I Q U E

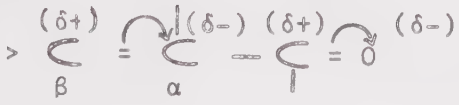
I - MECANISME DE REACTION

Il est à remarquer que l'ensemble des réactions se fait dans des conditions expérimentales de températures (150° à 400°) et de pression (10 à 70 kg/cm^2) peu habituelles pour des molécules organiques. D'autre part, trouvant peu de produits de dégradation provenant d'une coupure de la molécule, nous devons admettre que le catalyseur joue un rôle primordial dans la réaction.

Parmi les mécanismes de réaction proposés antérieurement, nous pouvons en retenir trois (la réaction de Michaël accompagnée de crotonisation restant la plus probable).

1) Réaction de Michaël suivie de crotonisation

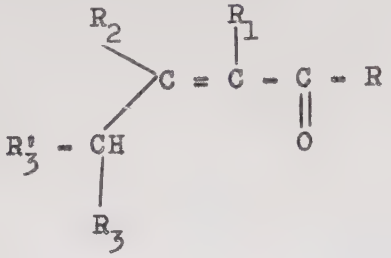
Ce mécanisme, proposé par Nielsen, a été généralisé au Laboratoire pour l'ensemble des condensations. Sous l'action d'une base, il y a formation d'un carbanion qui réagit ensuite sur une double liaison activée. Si nous reprenons la classification proposée par Godfroid (10), nous appellerons donneur la molécule formant le carbanion donc ayant au moins un hydrogène mobile et accepteur, la molécule ayant la double liaison activée suivant le schéma :



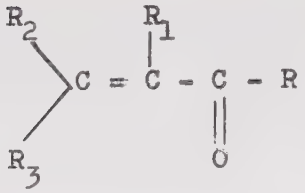
La double liaison se trouve alors appauvrie en électron par l'attraction qu'exerce le groupement carbonylé

Soient les molécules du type :

donneur



accepteur

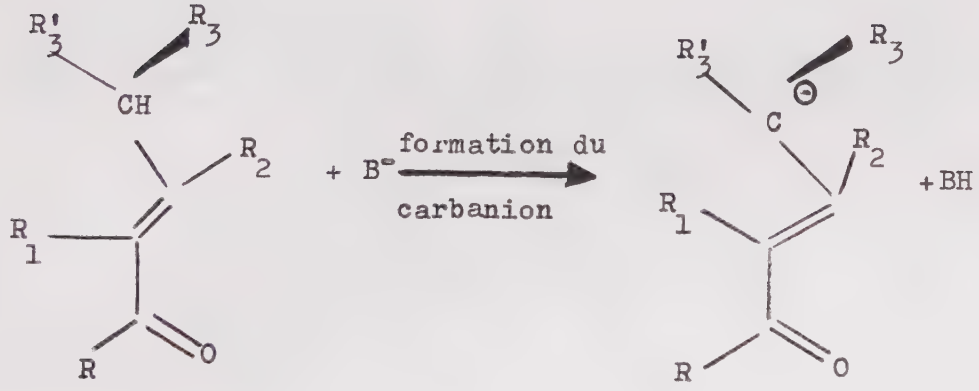


Nous classerons les produits étudiés suivant le tableau ci-dessous :

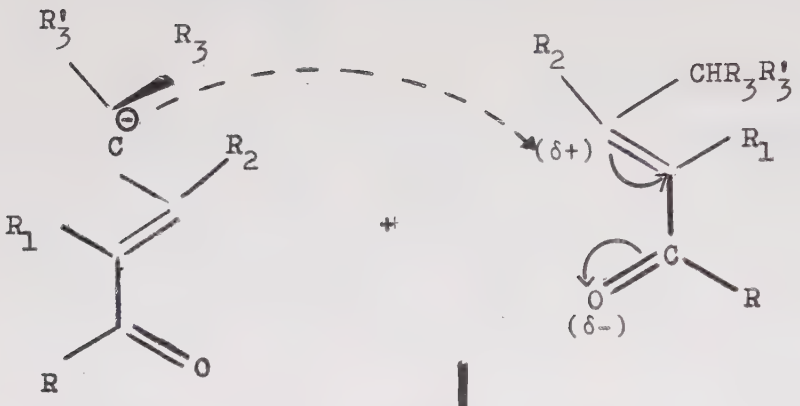
	n o m	R	R_1	R_2	R_3	R'_3
donneur	crotonal	H	H	H	H	H
	aldéhyde tiglique	H	CH_3	H	H	H
	éthyl propyl acroléine	H	C_2H_5	H	C_2H_5	H
	isobutyl-idène acétone	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
accepteur	oxyde de mésityle	CH_3	H	CH_3	H	H
	aldéhyde cinnamique	H	H	H		/
	benzylidène acétone	CH_3	H	H		/

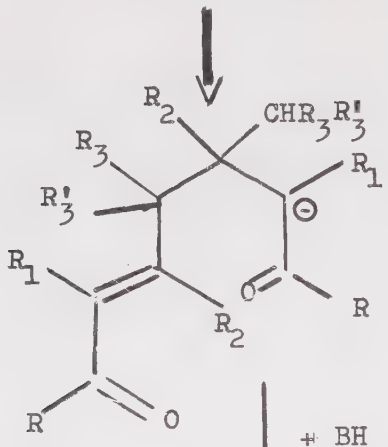
Il faut toutefois noter, et ceci est surtout valable pour l'oxyde de mésityle (11), (12), que la forme déconjuguée est souvent en équilibre avec la forme conjuguée.

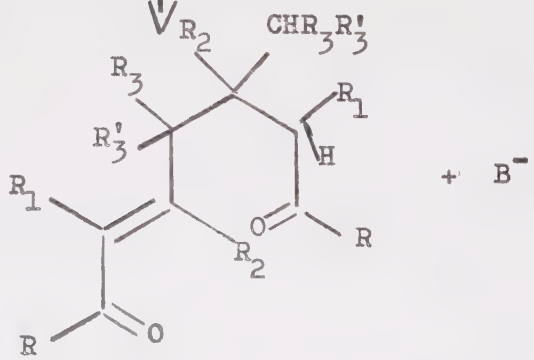
Nous adopterons le schéma suivant pour une addition de Michaël en γ



Il y a, ensuite, réaction sur une molécule activée par adsorption sur le catalyseur.







Pour l'oxyde de mésityle, nous avons :

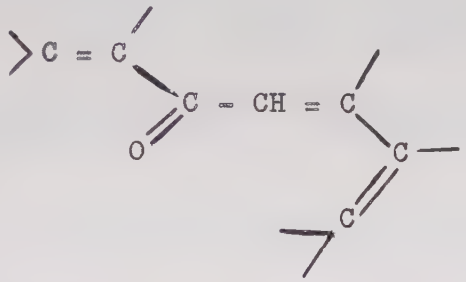
$R = R_2 = CH_3$

$R_1 = R_3 = R'_3 = H$

Il y a, ensuite, crotonisation avec cyclisation.

2) Crotonisation

Nous passons alors le plus souvent par l'intermédiaire d'un triène carbonylé.

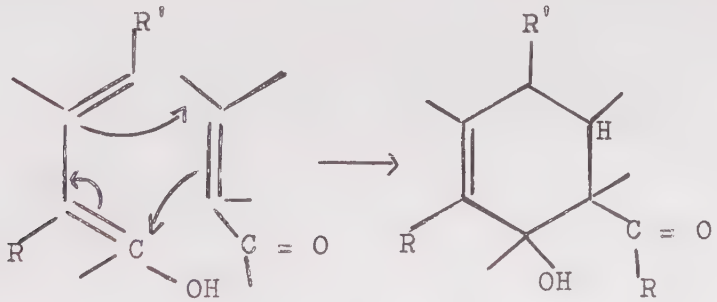


Le composé est alors linéaire, ou bien il subit une réaction de Diels Alder, avec réarrangement interne suivi d'aromatisation.

Par double crotonisation en α et en γ du >C = O, nous aboutissons à un produit de structure aromatique non cétonique ainsi que nous le verrons ultérieurement (Chap. résultats expérimentaux).

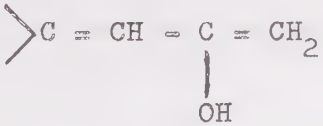
3) Réaction diénique

Nous passons alors par l'intermédiaire d'un énol.



Cette réaction est ensuite suivie d'une déshydratation puis d'une déshydrogénation pour aboutir au cycle aromatique, s'il y a lieu. Dans tous les cas l'enol est rarement isolé.

D'autre part, nous pouvons remarquer que, dans le cas de l'oxyde de mésytile, la forme



a été envisagée pour expliquer certaines réactions (12).

En dernier lieu, nous pouvons dire que l'obtention de certains produits ne peut s'expliquer qu'en envisageant une déméthanation ou une décarbonylation. A ce sujet, nous avons d'ailleurs mis en évidence un dégagement de gaz carbonique et d'acétone lors de certaines manipulations faites à haute température (T > 400°).

II - MISE AU POINT SUR LA CONDENSATION DE L'OXYDE DE MESITYLE

L'autocondensation de l'oxyde de mésityle en phase liquide ou gazeuse, en milieu homogène ou hétérogène, a été très étudiée.

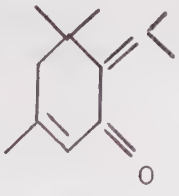
Obtenant de très nombreux isomères de formules brutes $C_{12}H_{18}O$, Knoevenagel et Black (19) classent ces cétones en deux groupes :

. les xylitones, produits linéaires, obtenus par condensation de l'acétone en milieu acide,

. les isoxylitones de structure cyclique provenant de condensations en milieu alcalin.

Conia (20) montra ensuite que les isoxylitones étaient dues en fait à la condensation de deux molécules d'oxyde de mésityle.

Au début Kerp et Muller (21) par l'éthylate de sodium sur l'acétone synthétisent la cétone (A) pensant qu'elle se formait par crotonisation entre l'isophorone et l'acétone.



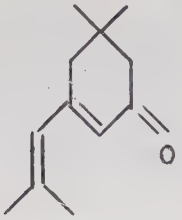
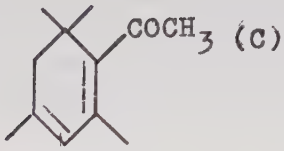
(A)

Knoevenagel et Schwartz (22), par condensation de la phorone avec l'éther acétylacétique en présence d'éthylate de sodium synthétisèrent la cétone (B).

Bodroux (23) isola également des produits similaires par condensation sur du carbure de calcium.

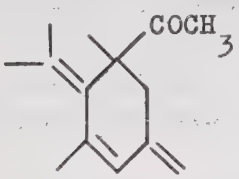
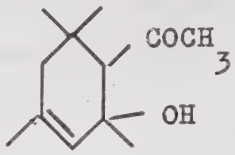
Ensuite, Wiemann et Collaborateurs (3), (6) synthétisèrent par condensation de l'oxyde de mésityle en pré-

sence de baryte anhydre une cétone (C) de structure :

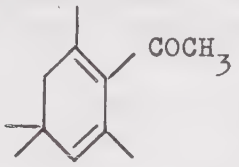
(B)   (C)

Par contre, en présence d'échangeurs d'anions, on aboutirait à la cétone (D).

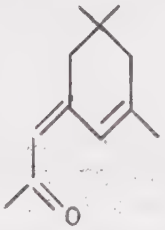
Braude (24) dimérisa l'oxyde de mésityle avec le lithium et obtint le cétol cristallisé (E)

(D)   (E)

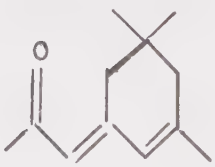
Puis Dana (38) étudia la formation des isoxylitones à l'aide de molécules d'oxyde de mésityle marquées, tandis que Conia et Mlle Gosselin ne purent prouver que leur cétone avait la structure (F).

 (F)

Enfin, Furth (8), (25) démontra la structure de deux isomères de formule (G) et (H) appelés I_x (a et b) :

I_x(a) 

(G)

I_x (b) 

(H)

ainsi que l'identité d'un autre produit avec la cétone (B) de Knoevenagel et Schwartz.

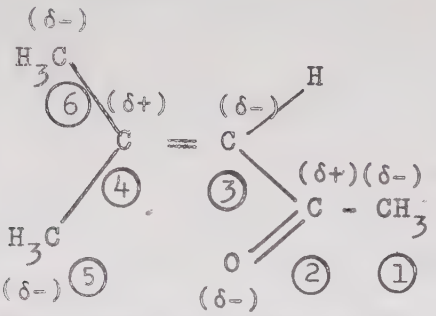
Nous voyons donc la grande diversité des produits obtenus et, par là même, la difficulté de séparation des isomères, cela est dû au fait que l'oxyde de mésityle est un corps très réactif puisque pouvant être consi-

déré en tant qu'énone et en tant que cétone méthylée.

Notre travail consista à isoler, puis à étudier deux autres cétones de formule brute $C_{12}H_{18}O$ ainsi que deux produits de formule brute $C_{12}H_{16}$ et $C_{14}H_{18}O$.

III - NOTES SUR L'OXYDE DE MESITYLE

Ce corps de formule



existe en fait sous la forme conjuguée (92 %)et déconjuguée (8 %) dans les conditions ordinaires.

Toutefois, ainsi que nous l'avons observé, par catalyse basique, (12) l'équilibre peut être fortement déplacé vers la formation de la forme non conjuguée. Si nous considérons la délocalisation des charges électriques sur la molécule,nous voyons que le carbone en position ④ est tout naturellement favorisé pour une addition nucléophyle du type réaction de Michaël. De même, les carbones en position ① ⑤ et ⑥ donc conjugués sont "prédisposés" à la formation d'un carbanion.

Des études spectrographiques (26), (27) ainsi que les mesures de moment dipolaire s'accordent pour considérer que l'oxyde de mésityle est préférentiellement sous forme s-cis. Ainsi le moment dipolaire observé est de 2,84 D (C_6H_6) et 2,85 D (CCl_4) alors que le moment dipolaire calculé est de 2,52 D et 3,88 D respectivement pour la forme s-cis et s-trans.

De même, l'examen du modèle moléculaire compact montre que la forme s-cis plane présente toutefois un empêchement stérique à la libre rotation. Ceci se traduit par une augmentation de la fréquence d'absorption

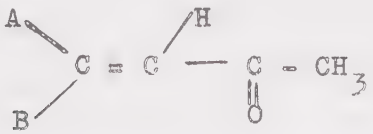
des raies carbonyles et éthyléniques, ainsi que le montre le tableau ci-dessous (solution à 7 % - référence : polystyrène - λ cm^{-1}).

	OM	$OM/CHCl_3$	OM/CCl_4	OM/C_6H_6
$\geq C - H$	2900	2970	2890	2890
$>C = C$ conjugué	1690	1680	1690	1690
$>C = C<$ conjugué	1620	1615	1620	1615
$- CH_3$	1450	1440	1450	1440
$CH_3 \diagdown \quad / CH_3$ $C =$	1380	1380	1380	1380
	1355	1355	1355	1355

L'intensité des bandes $>C = O$, et $>C = C<$ étant sensiblement égale dans les quatre cas, ceci confirme l'hypothèse de l'existence prédominante de la forme s-cis (27). Il est, toutefois, vraisemblable que si nous élevons la température, les deux formes puissent se transformer l'une en l'autre.

Une autre étude de la conformation peut être faite par l'effet de solvant en résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).

Reprenons la formule de l'oxyde de mésityle :



En étudiant les spectres dans différents solvants en solution à 10 % en volume, nous pouvons dresser le tableau suivant :

(référence interne: T.M.S. - les positions des bandes de résonance sont données en ppm -les déplacements en hertz avec par exemple :

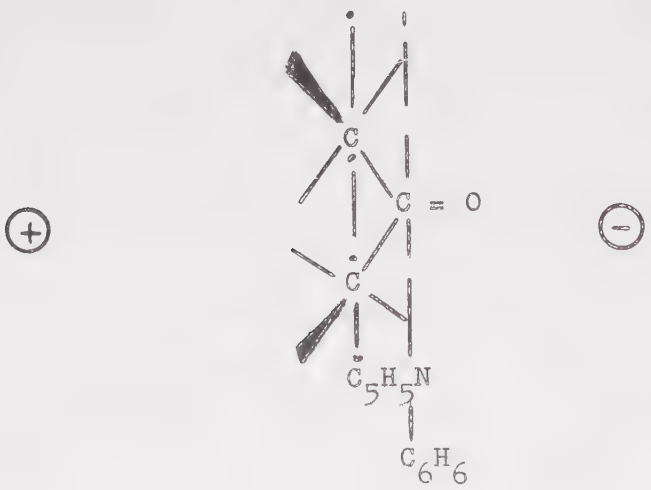
$$\Delta^{CCl_4}_{C_5H_5N} = \delta\, CCl_4 - \delta\, C_5H_5N$$

	A	B	$-COCH_3$	H
CCl_4	1,85	2,1	2,07	6
$CDCl_3$	1,89	2,12	2,14	6,08
C_6H_6	1,54	2,07	1,89	5,8
C_5H_5N	1,73	2,12	2,09	6,05
$\Delta^{CCl_4}_{C_5H_5N}$	+ 7	-1	- 1	- 3
$\Delta^{CDCl_3}_{C_6H_6}$	+21	+3	+15	+17
$\Delta^{CCl_4}_{C_6H_6}$	+19	+2	+11	+12
$\Delta^{CDCl_3}_{C_5H_5N}$	+ 9	0	+ 3	+ 2

Les auteurs s'accordent, en général, pour prendre $\Delta^{CCl_4}_{C_5H_5N}$ et $\Delta^{CDCl_3}_{C_6H_6}$. Le signe + indique un déplacement vers les champs forts.

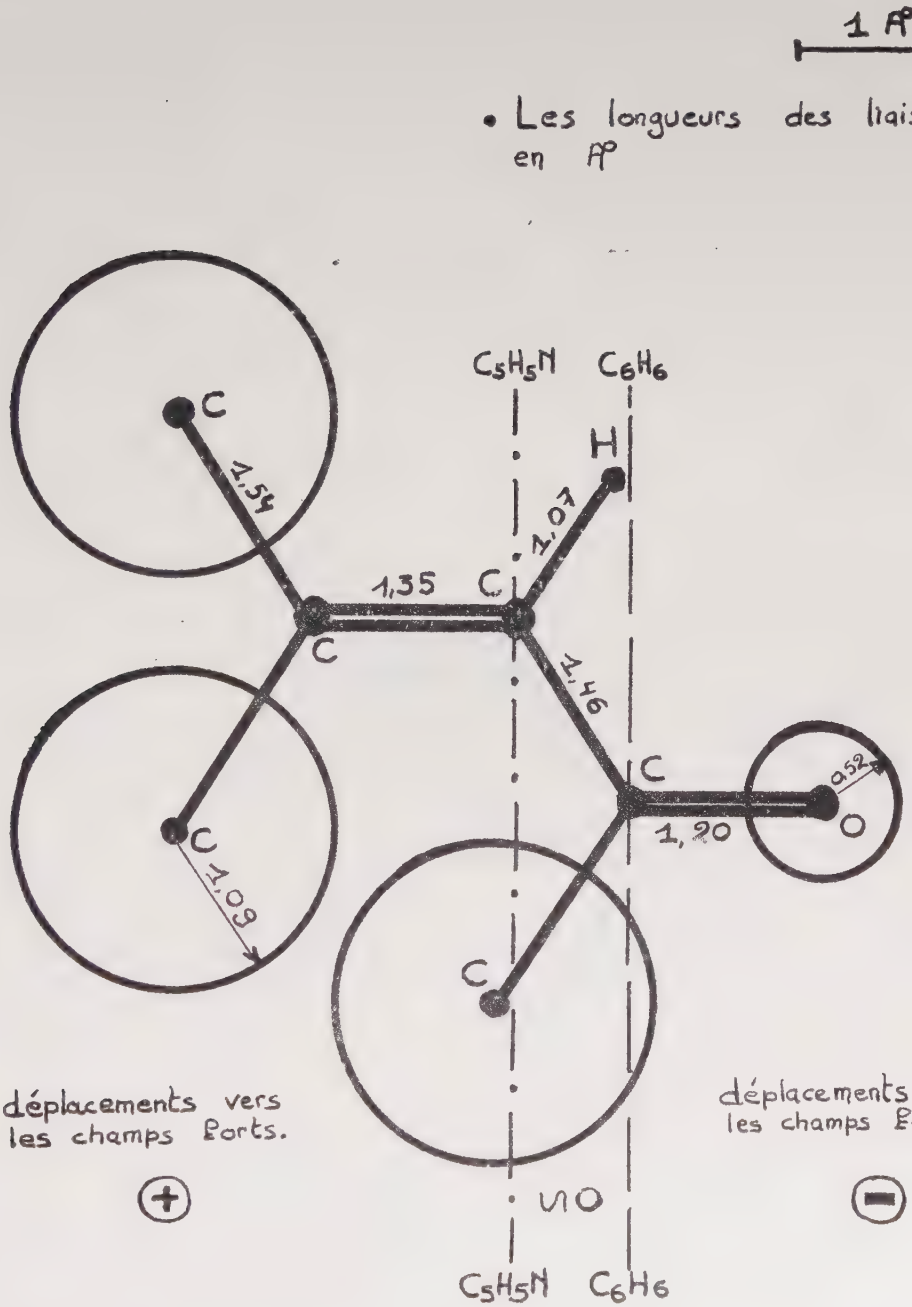
La différenciation des bandes A et B ayant été faite d'après Jackman et Wiley (29) en admettant que la constante de couplage J_{AX} et J_{BX} entre un groupe méthyl et l'H en β de ce groupe est plus grande pour un couplage cis. Dans notre cas, nous observons des couplages de 1,2 et 1,4 hertz. De plus, en accord avec Baldwin (34) il semble logique d'attribuer la bande $-CH_3$ la plus déplacée vers les champs faibles au groupement méthyl se trouvant en cis par rapport au >C = O, ce qui n'est compatible qu'avec la forme s-cis de l'oxyde de mésityle.

D'autre part, en nous référant à William et Bacca (30) qui admettent l'existence d'un complexe entre le benzène et la cétone en solution avec éloignement le plus possible des électrons π de la charge négative du carbonyle ainsi qu'à la référence (31) qui stipule les déplacements chimiques dans C_6H_6 et C_5H_5N suivant des plans fictifs perpendiculaires au >C = O et passant par le C en α du >C = O (voir figure ci-contre) nous pouvous appliquer ces résultats à l'oxyde de mésityle et constater que, seule la forme s-cis donne les résultats les plus conformes aux déplacements observé (voir figures I et II).



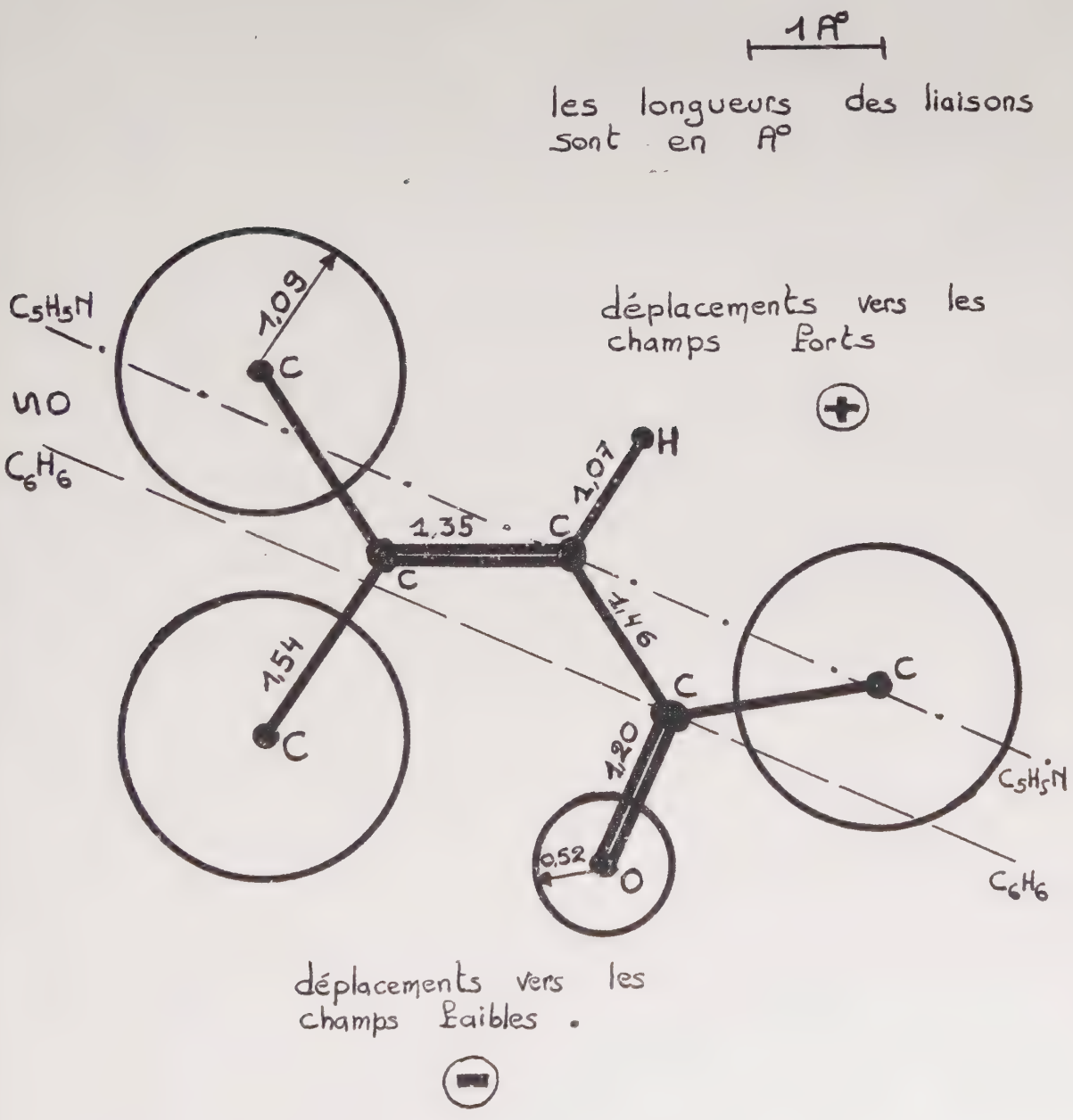
Effets de solvants sur l'oxyde de mésityle en résonance magnétique nucléaire.

Figure I : forme s-trans.



Effets de solvants sur l'oxyde de mésityle en résonance magnétique nucléaire.

Figure II : Forme s-cis.



Nous devons toutefois signaler que cette interprétation ainsi que les références précédentes sur ce sujet sont en désaccord avec la publication de Hatton et Richards(32).

Les anomalies observées (déplacement de l'H éthylénique dans la pyridine - déplacement du groupe B dans le benzène), sont vraisemblablement dues au fait que la molécule ne se présente pas entièrement sous la forme s-cis (voir moment dipolaire) mais plutôt sous des formes intermédiaires, non planes, avec la configuration s trans. Nous avons donc affaire à un système non bloqué et nous ne pouvons alors observer que des effets moyens. Il est à noter, que les anomalies observées diminuent en valeur, si on prend le même solvant de référence (par exemple : $CDCl_3$) pour noter les déplacements.

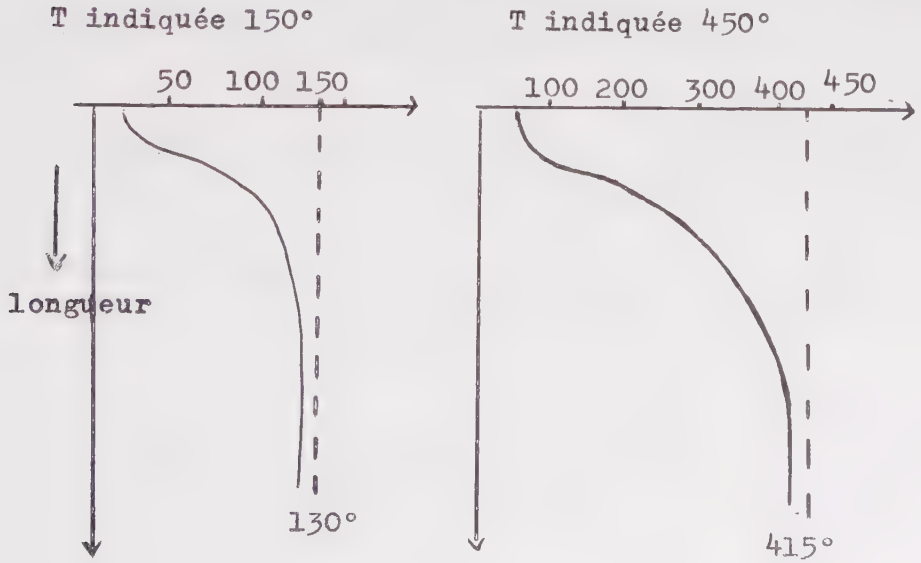
P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - MATERIEL UTILISE

a) Condensation sous pression

Le four proprement dit a déjà été décrit précédemment (18). Pour le système d'injection, nous disposons d'une pompe Milton Roy type " mini pump " pouvant supporter une pression maximum de 75 Kg/cm^2 à la décharge et d'une capacité d'injection pouvant varier régulièrement, de 10 à 260 cc/heure.

A la réception, nous avons un autoclave muni à son extrémité inférieure d ' une microvanne et d'un capillaire d'acier. Ce système nous permet de vider le récepteur, sans pour autant faire varier la pression d'une façon notable. La pression donnée par une bouteille d'azote est mesurée par deux manomètres situés, l'un à l'entrée du four, l'autre sur la branche de sortie des gaz. La réaction se fait sous courant d'azote.La température est repérée par deux thermocouples reliés à des régulateurs de températures type "pyrectron". Un étalonnage sur la partie haute du four nous donne la courbe suivante :



b) Condensation sous pression réduite :

Nous disposons d'un four légèrement incliné sur l'horizontale. Le ballon de réception est relié ainsi que l'ampoule d'injection à la trompe à eau par l'intermédiaire d'un piège. Si le vide se fait bien et reste stable, la grande difficulté réside dans le réglage de la vitesse d'injection qui n'est pas idéalement constante.

c) Appareils de mesures - abréviations

. chromatographie en phase vapeur C.P.V.
Le gaz porteur étant l'hydrogène, nous avons utilisé les appareils Prolabo et F.M. modèle 700 avec les colonnes suivantes :

silicone SE 30	15 %	sur brique	60
D.E.G.S.	20 %	-	-
carbawax	15 %	-	-
cyanosilicone	15 %	-	-

. spectre infra-rouge I.R.
Sur les appareils Perkin Elmer modèle 21 et 137 G à lames de chlorure de sodium. Nous noterons les bandes comme suit : faible f, moyenne m, forte F.

. spectre ultra-violet U.V.
Sur spectromètre "spectrolux" à réseau.

. spectre de résonance magnétique nucléaire R.M.N.
Sur Varian A 60. Le tétraméthylsilane (T.M.S.)est pris comme référence interne. Sauf indication contraire, la dilution est d'environ 20 % en volume. Les positions des bandes sont données en ppm. Les couplages sont donnés en hertz.

. points de fusion
Sur un microscope à platine chauffante Leitz sans correction de colonne émergeante.

. analyse
Les résultats sont donnés en pourcentage. L'oxygène étant obtenu par différence.

d) Produits :

Nous n'avons travaillé que sur des produits commerciaux exception faite pour l'isobutylidène acétone obtenue par condensation de l'acétone et de l'isobutanal en présence de soude.

Tous les produits sont distillés et desséchés avant manipulation.

e) Catalyseur :

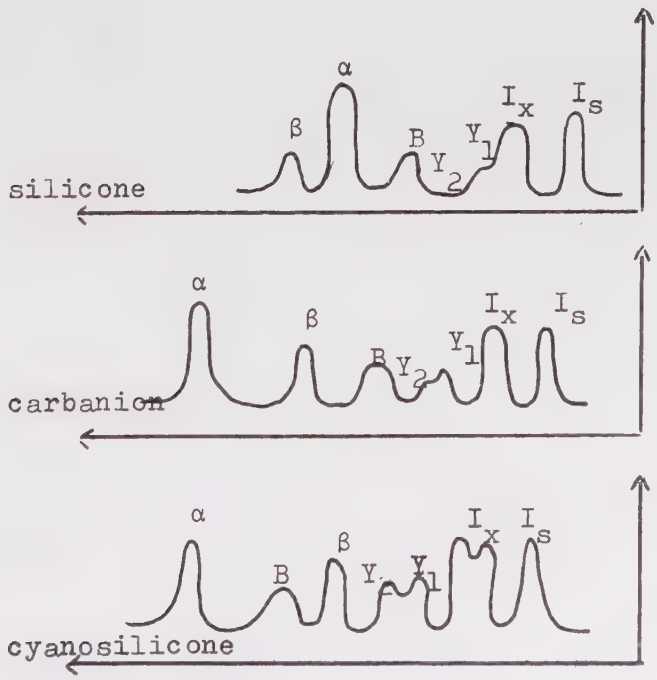
Nous n'avons employé que la magnésie technique calcinée et la magnésie R.P. prolabo.

II- ETUDE DES CONDENSATIONS. IDENTIFICATION DES PRODUITS

A/ Condensation de l'oxyde de mésityle

Nous pouvons tout d'abord comparer les chromatogrammes obtenus par C.P.V. d'un mélange préparé des produits de condensation suivant la colonne utilisée à 185°C.

Nous voyons l'inversion des produits B, α, β. La proportion relative des différents pics dépendant en fait des conditions opératoires surtout température et pression ainsi que nous le verrons ultérieurement.(Chap.rendements).



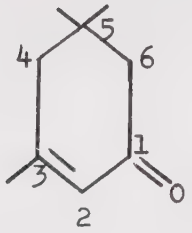
Nous obtenons généralement des produits de dégradation de temps de rétension inférieur, ainsi que des quantités variables de polymères indistillables.

Après une condensation au four, une distillation rapide à la pression de la pompe nous permet de séparer grossièrement le condensat en quatre fractions :

$Eb_{0,5}$ = 40° - 70°
$Eb_{0,5}$ = 70° - 110°
$Eb_{0,5}$ = 110° - 130°
$Eb_{0,5}$ > 130°

a) Etude de la fraction $Eb_{0,5}$ = 40°-70°

En distillant cette fraction sur colonne Haague à bande tournante (efficacité théorique de l'ordre de 30 plateaux) nous avons pu identifier le pic Is comme étant l'isophorone ou trimethyl 3,5,5 cyclohexène 2 one 1 , de formule :



Eb_{8mm} = 92°
n = 1,481

I.R. (liq. λcm^{-1}) 2940 (F) 1668 (M) 1632 (f) 1447 (m)
1380 (f) 1367 (f)

R.M.N. [nb de protons] CCl_4 δ en ppm
1,05 [6] 1,95 [3] doublet 1 Hz
2,12 [2] en position 4
2,20 [2] en position 6 (plus près du > C = O)
5,82 [1] quadruplet-couplage avec CH_3 en ③

Le mécanisme de formation suppose une dégradation de la molécule d'oxyde de mésityle suivant le schéma :

OM + eau ⟶ acétone + acétone
OM + acétone ⟶ isophorone par une réaction de Mi-

chaël en γ suivie de cyclisation avec déshydratation.

Nous obtenons, en fait peu de ce produit lors des condensations (moins de 3 % du condensat total). Nous pensons que cela peut être dû à deux causes ou bien l'isophorone est un produit intermédiaire de la réaction qui, par simple crotonisation avec l'acétone sur le CH_3 en position (3) donne par exemple le produit B (cétone de Knoevenagel et Schwartz) ou bien parce que le fait de pyrolyser le catalyseur avant manipulation sous atmosphère d'azote élimine l'eau pouvant rester sur la magnésie et entrer ensuite en réaction. Or, nous avons fait les manipulations suivantes :

- a) condensation de l'isophorone seule à 160° et 400° sous 70 kg/cm^2 de pression. Nous n'obtenons aucun résultat sinon la formation d'environ 6 g de polymères pour 2 moles injectées (256 g).

- b) par contre, une manipulation faite en injectant le mélange Isophorone + acétone dans les conditions suivantes : T = 400°, P = 70 kg/cm^2, V = 100 cc/h, $R = \frac{Is}{Ac} = 1$ (rapport molaire) montre que pour un rendement global d'environ 5% en produits condensés nous obtenons principalement les produits α (5 g) et β (2 g) avec une faible quantité d'isoxylitones sans formation du produit B. Or, ainsi que nous le verrons plus loin, nous pouvons supposer le schéma suivant :

$$\text{Isophone} + \text{acétone} \rightarrow B + H_2O$$

$$B + \text{acétone} \rightarrow \alpha \text{ avec déméthanation.}$$

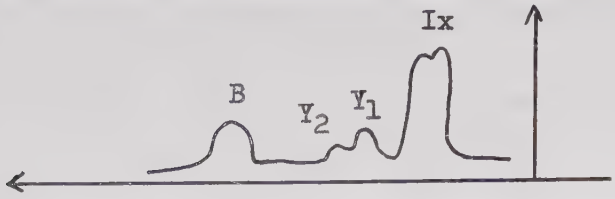
L'explication de la formation du produit β est plus délicate, car elle suppose la formation d'oxyde de mésityle par $2\ OM \rightarrow \beta + 2H_2O$.

Nous voyons donc que l'isophorone est susceptible de réagir dans les conditions de l'expérience pour donner des produits de masses moléculaires plus élevées.

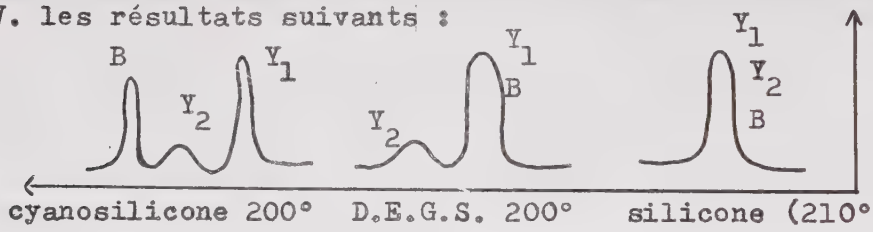
b) <u>étude de la fraction 70°-100°</u>

Cette fraction présente le chromatogramme suivant à 160° sur colonne de cyanosilicone. Plusieurs distillations, à la Haague, nous permettent d'enrichir certaines fractions

mais non de séparer complètement les produits. De même,



tous les essais de séparation par régénération de la semicarbazone, réactif T de Girard en détruisant le complexe formé par acidité croissante n'ont abouti à aucun résultat. Seul, par chromatographie préparative nous avons pu séparer et identifier ces différents produits. Il est à noter qu'une même fraction distillée à la Haague donne par C.P.V. les résultats suivants :



b,1) Caractérisation de Ix :

C'est un mélange de deux isomères représentant une des fractions principales des produits condensés (30% en poids du condensat total).

- constantes : Eb_{8mm} = 118° - 119° n = 1,528
- analyse (valeurs calculées) C 80,56 (80,85)
  H 10,33 (10,18)
  O 9,11 (8,98)

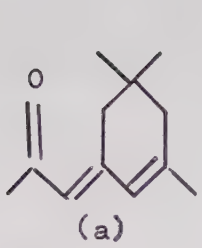
⟹ formule brute $C_{12}H_{18}O$

Etant donné que ce produit a été très étudié, nous nous sommes surtout attachés à le caractériser.

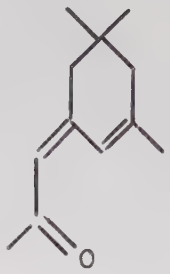
- I.R. : 2880 (F) inflexion 2820 - 1670 (m) 1635 (m) 1585 (m) 1468 (f) 1438 (F) 1420 (m) 1367 (f)
- U.V. (alcools) λ_{max} = 2950, ε = 18200

λ_{max} pour une valeur calculée par les règles de Woodward de 2930.

D'après des travaux antérieurs (25) les deux isomères ont les formules suivantes :



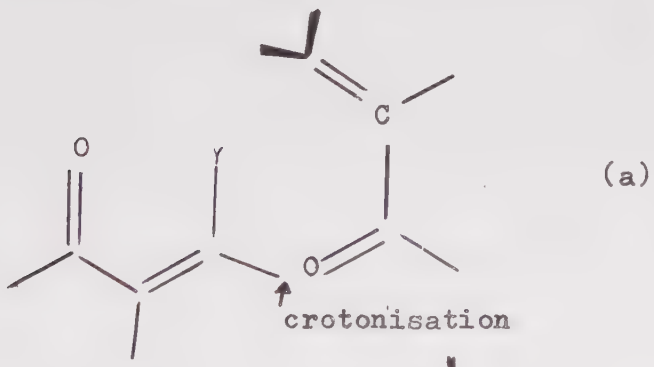
(a)



(b)

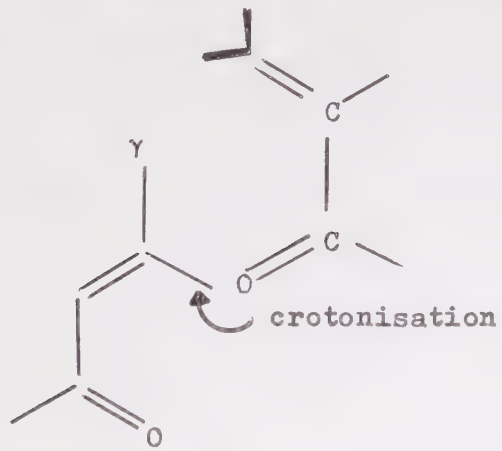
. R.M.N. [nb de protons] 0,92 [6H] 1,83 [3H] 1,92 [2H]
2,08 [3H] 2,68 [2H] 2,68 [2H]
5,83 [2H] multiplet

Le spectre ayant été fait sur le mélange, nous pouvons connaître les proportions respectives de (a) et (b) par les bandes à 5,68 et 7,28 ppm qui sont attribuables aux protons éthyléniques de la forme (b). Ainsi, nous avons 60 % de la forme (a) et 40 % de la forme (b). Ces deux formes faisant d'ailleurs intervenir exclusivement la forme s-cis de l'oxyde de mésityle si nous adoptons le schéma de réactions suivant :



(a)

(b)



. Semi-carbazone $T°_{fusion}$ = 185° C

après deux recristallisations dans l'alcool.

Ce composé correspondrait donc à la forme (a) (25)

Analyse (valeurs calculées) :

C	66,05	(66,35)
H	8,85	(9)
O	7,62	(6,80)
N	17,48	(17,86)

Nous n'avons pas réussi à isoler la semi-carbazone correspondant à l'autre forme.

. Dinitro 2-4 phénylhydrazone : faite sur le mélange. Par séparation partielle lors de la cristallisation, le filtrat s'enrichit en un composé et s'appauvrit en l'autre.

C'est ainsi que nous avons pu séparer deux dérivés cristallisés, l'un rouge terne, l'autre, de couleur violette brillante, beaucoup plus abondant. D'ailleurs par chromatographie qualitative sur couche mince ($CHCl_3$ - silice), nous retrouvons l'existence de deux produits, le composé violet, correspondant à la forme (a), étant moins élué.

- dinitro 2-4 phénylhydrazone violette : F = 184° - 185° - Peu soluble dans l'alcool recristallise immédiatement- recristallisation Alcool + AcO Et.

- dinitro 2-4 phénylhydrazone rouge : F = 137° - 138° - Très soluble dans l'alcool, très difficilement recristallisable - recristallisation Alcool + eau.

Analyse (valeurs calculées) :

C	59,90	(60,32)
H	6,13	(6,19)
O	18,07	(17,86)
N	15,90	(15,63)

Un spectre de R.M.N. fait sur le composé violet montre les protons éthyléniques à 5,8 ppm ce qui confirme que ce composé correspond bien à la forme (a) (25).

. Il semble que la réduction de Wolf Kishner faite sur le mélange conserve les deux isomères puisque la C.P.V. montre deux pics. Il en est de même pour l'action de BH_4K qui donne le spectre infra-rouge suivant :

3250 (F) 2980 (F) 1640 (f) 1620 (f)
1580 (m) 1470 - 1460 (f) 1370-1317 (f)

b,2) caractérisation de Y_1

Ce produit se forme en très faible quantité lors de la condensation (7 % pour Y_1+Y_2 par rapport au poids de condensat total). Par chromatographie préparative, nous avons isolé juste assez de produits pour l'étude spectrographique et la formation de quelques composés.

. analyse (valeurs calculées) C 80,73 (80,85)
H 10,41 (10,18)
O 8,86 (8,98)
formule brute : $C_{12}H_{18}O$ indice n = 1,518

. I.R. 3300 (F) 1680 (m) 1580 (m) 1460 (f)
1440 (f) 1365 (m) 1275 (F) 840 (f)

. UV (alcool) $\lambda_1$max 2290 ε_1 = 8550
$\lambda_2$max 2940 ε_2 = 3800

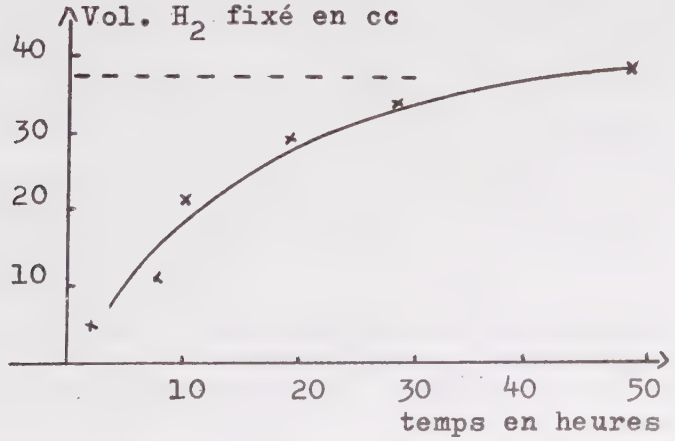
. R.M.N. (nb de protons) 0,88 [3] 1,04 [6]
2 multiplet [2]
δ en ppm 2,09 [3] 2,2 et 2,3[1+2]
5,37 [1]

. étude de composés

a) microhydrogénation

Pour 0,133g de produit en présence de nickel de Raney nous fixons 37,6 cc d'hydrogène pour un volume théorique calculé (2 liaisons éthyléniques) de 36,5 cc.

Nous obtenons la courbe d'hydrogénation suivante :



La réaction est donc relativement lente surtout pour fixer la seconde molécule d'hydrogène.

Le produit hydrogéné présente le spectre I.R. suivant: 2890 (F) 1680 (m) épaulement à 1700, 1590 (f) 1465 (f) 1450 (f) 1367 (m).

b) la réduction de Wolf-Kishner sur le produit hydrogéné ne nous apporte aucun résultat;

c) test à l'iodoforme. Par action de l' hypoiodite de sodium ($NaIO_3$) nous obtenons des cristaux jaunes de T° fusion = 118° C (litt : 120° C) . La molécule présente donc un groupement $-CO-CH_3$.

d) acide. Par action de l'hypobromite de sodium pendant 12 heures nous obtenons une gomme visqueuse que nous reprenons par de la soude 16 N. Après acidification et lavage à l'éther, nous obtenons avec un très faible rendement quelques gouttes d'une huile présentant le spectre I.R. suivant : 3300-2900 (F) ayant une forme en V caractéristique, 1700 (F) inflexions à 1730 et 1720, 1465 (m) 1420-1380 (f). Il semble bien que nous ayons également oxydé un ou plusieurs groupements méthyls. Le dosage par la soude est évidemment illusoire vu la pureté du produit obtenu qui semble contenir plusieurs dérivés acides.

e)réduction par BH_4K. Après extraction, nous obtenons quelques milligrammes d ' un produit présentant le spectre I.R. suivant 3320 (F) 2890 (F) 1650 (f) 1595 (f) 1460 (m) 1445 (m) 1380 (m) 1300 (m).

f) dinitro 2-4 phénylhydrazone.

Nous obtenons un composé rouge orangé moyennement soluble dans l'alcool et dont la recristallisation est très longue.

T°_{fusion} = 117° - 118° C

analyse (valeur calculée)	C	60,46 (60,32)
	H	6,19 (5,94)
	O	17,70 (17,86)
	N	15,90 (15,63)

Par chromatographie qualitative sur couche mince($CHCl_3$ - silice) nous obtenons le déplacement d'une seule tache

ce qui confirme l'existence d'un seul produit, du moins pour la forme dinitro 2-4 phénylhydrazone.

. U.V. (alcool) λ_{max} = 2340 ε = 23000
λ_{max} = 3690 ε = 20000

Si nous comparons avec la bande K du chromophore énone (λ = 2290 - ε = 8550) nous avons :

$\Delta\lambda$ = 1400 et $\Delta\varepsilon$ = 11450

g) semi-carbazone. En deux recristallisation, nous obtenons des cristaux blancs de point de fusion 186°-187° C.

Analyse (valeur calculée) :

C	66,72	(66,35)
H	9,18	(9)
O	6,60	(6,80)
N	17,50	(17,86)

. U.V. (alcool) λ_{max} = 2390 ε = 18000 inflexion à 2525
palier à 2650

Par suite, nous avons $\Delta\lambda$ = 100
$\Delta\varepsilon$ = 9450

. R.M.N. ($CDCl_3$) (nb de protons) :

0,98 (3) 1,13 multiplet (6)

2,1 (3) 2,22 (1) 2,37 (4) multiplet

5,21 (1) multiplet-5,62 (2) → NH_2

7,3 (1) groupe = N - NH - C - (avec C = O)

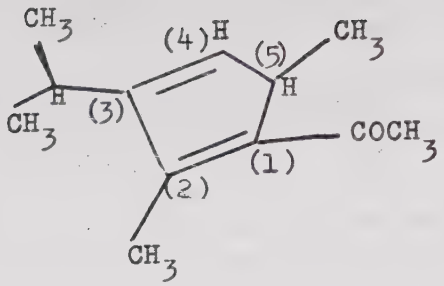
Etant donné ces résultats, nous ne pouvons que faire des suppositions sur la structure de ce produit d'autant plus que la faible quantité isolée nous a empêché bien souvent de trancher le problème.

Nous pouvons, toutefois, supposer la formule de la p. 38.
Le modèle moléculaire montre une molécule très encombrée et très peu rigide.

Pour le spectre de R.M.N., nous aurions alors :

0,83 [3] → CH_3 en ⑤

1,04 [6] → 2 CH_3 gem de l'isopropyle



2 [2] → multiplet dues aux hydrogènes en positions ③ et ⑤

2,09[3] → $-COCH_3$ en position ①

2,2 et 2,3 [3] → $-CH_3$ en position ②

5,37[1] → -CH = en position ④

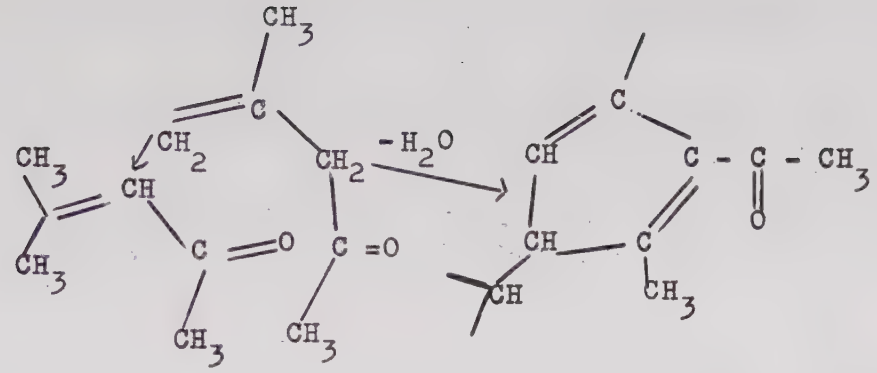
Pour le spectre UV, en tenant compte (35) que la présence d'un cycle à cinq carbones présente un effet hypsochrome (λ calculé = 3030 pour λ observé de 2930 : soit $\Delta\lambda = 90$)
nous pouvons attribuer le premier maximum au chromophore énone, la seconde bande étant alors attribuable au cycle insaturé (type benzenoïde). Remarquons que la littérature donne :

cyclopentadiène $\lambda_1 = 2000$ $\varepsilon_1 = 10.000$
$\lambda_2^1 = 2385$ $\varepsilon_2^1 = 3.400$

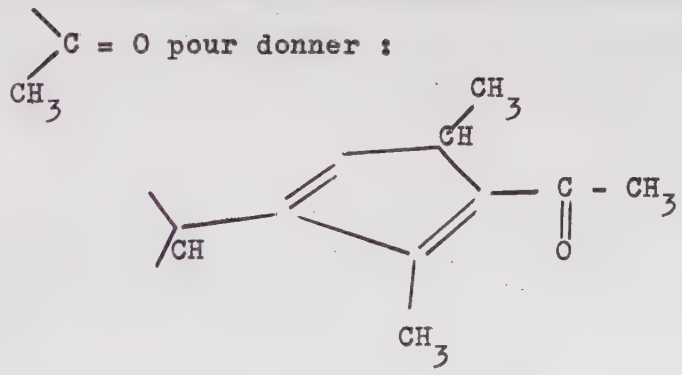
acétyl cyclopentène $\lambda_{max} = 2390$ $\varepsilon = 13.000$

Du point de vue mécanisme de formation, le faible rendement de ce produit nous suggère une réaction assez particulière due vraisemblablement à l'influence de la pression. Les produits "Y" ne sont en effet pas obtenus par condensation en ballon.

Nous supposerons donc le mécanisme suivant faisant intervenir la forme déconjuguée de l'oxyde de mésityle. Par une réaction de Michaël en Y suivie de crotonisation nous avons le schéma suivant :



Ensuite il y aurait conjugaison du diène avec le groupe $\diagdown C = O$ pour donner :



Il est évident que ce mécanisme présente l'inconvénient majeur de faire intervenir une réaction de Michaël entre deux carbones porteurs de charges négatives.

b,3) caractérisation de Y_2 :

Nous n'avons réussi à isoler que très peu de ce produit encore a-t-il une pureté chromatographique de 93%, les 7% étant formés par le produit Y_1. Nous ne le citerons que pour mémoire.

Afin de faire l'analyse, nous avons préparé un mélange (50/50) avec l'isoxylitone (formule brute $C_{12}H_{18}O$). Nous obtenons les résultats suivants :

C : 81,27
H : 9,79
O : 8,94

la formule brute du mélange est $C_{12}H_{18}O$ donc le produit Y_2 admet également la même formule brute.

. U.V. (alcool) λ_{max} = 2170 ε = 5700
λ_{max} = 2960 ε = 2800

. I.R. 2910 (F) 1670 (F) 1610 (f) 1580 (m) 1450 (m) 1390 (m) 1370 (m).

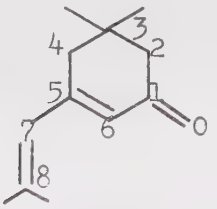
Il semble donc présenter un $>C = O$ conjugué, une double liaison dans un cycle ainsi que le groupe gem méthyl.

. R.M.N. (nb de protons). Ce spectre est peu net car le produit ne présente qu'une pureté de 93 %. Nous pouvons toutefois relever les bandes principales suivantes :

0,90 [3] quadruplet, 1,03 [6] doublet, 1,8 [2], 2,05 [3] 2,23 [2] , 5,55 [1] , 6 [1] multiplet.

b,4) caractérisation de B

Nous obtenons ce produit, avec un rendement, en poids d'environ 16 % par rapport au condensat total. Nous l'avons identifié avec le produit déjà connu (25) identique à la cétone de Knoevenagel et Schwartz par ses spectres I.R., UV et R.M.N.



Constantes :
Eb_{8mm} = 117° - 118°
n = 1,515
formule brute :
$C_{12}H_{18}O$

. I.R. 2910 (F) 1670 (F) inflexion à 1650, 1610 (f) 1450 (m) 1380 (f) 1370 (m)

. U V $\lambda_{1\ max}$ = 2320 ε_1 = 4000
$\lambda_{2\ max}$ = 2910 ε_2 = 14000

la position calculée par les règles de Woodward étant de 290CA.

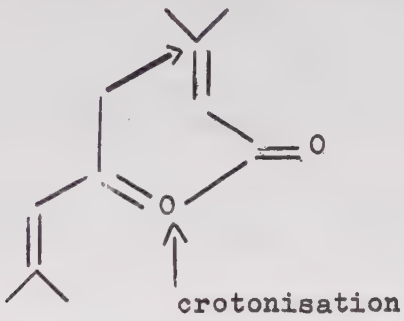
R.M.N. (nb de protons)

1,03 [6] gem méthyl en position (3)
1,90 [6] gem méthyl en position (8)
2,12 [2] $-CH_2-$ en position (4)
2,25 [2] $-CH_2-$ en position (2)
déplacé par le $>C = O$

5,78 [2] multiplet des -CH= en position ⑥ et ⑦

Le mécanisme de formation supposerait une addition de Michaël en α'suivie de crotonisation.

Cette cétone se forme plus facilement par condensation de l'acétone en présence d'éthylate de sodium (8).

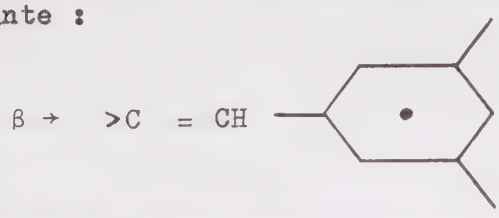


c) Etude de la fraction $Eb_{0,5}$ = 110°-130°

Cette fraction de distillation contient le produit β . Par auto-condensation de l'oxyde de mésityle, nous obtenons exclusivement ce produit, par réaction, sous vide : (15 mm de Hg) à 200°, donc en phase gaz. Le rendement en poids est alors d'environ 12 % par rapport au poids de condensat total. Toutefois, nous l'obtenons également en quantité équivalente (2 à 4 grammes) par les condensations OM + Ac et Is + Ac à 400° sous 70 kg/cm^2(les poids sont donnés par la C.P.V.).

Ce produit ne se forme pas sous pression, à basse température, donc, en phase liquide, par condensation de l'oxyde de mésityle seul.

Par chromatographie préparative, sur plaque de silicagel, (GF 254) nous isolons quelques dizaines de milligrammes d'un produit liquide, auquel nous attribuons la formule suivante :



Ainsi que nous le verrons ultérieurement (Chap.Catalyse) sa courbe de rendements peut expliquer son mode de formation.

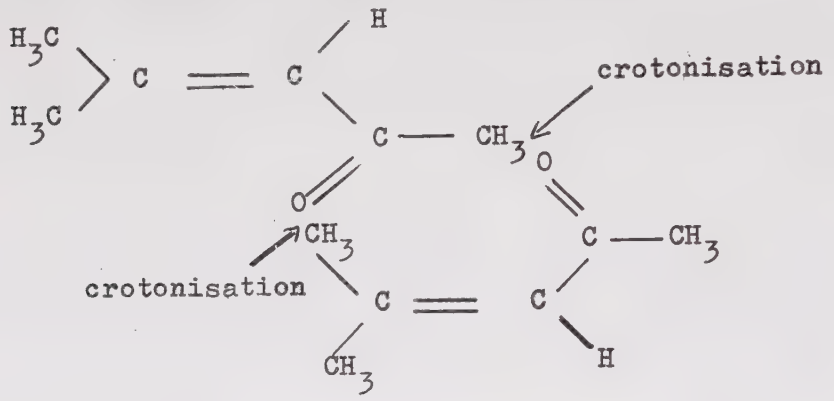
. Analyse (valeur calculée) C 90,10 (89,94)
H 10,53 (10,06)

Formule brute : $C_{12}H_{16}$

. UV λ_{max} = 2319 A° ε = 12000
λ_{max} = 2650 A° ε = 9170 (bande benzénoïde)

. I.R. 2950 (F) 1600 (m) 1480 (f) 1465 (m) 1440 (m)
1375 (m) 1370 (f).

Nous pouvons envisager le mécanisme de réaction suivant: il y a double crotonisation entre deux molécules d'oxyde de mésityle sous forme s-cis.



Nous sommes donc dans le cas du mécanisme II envisagé dans la partie théorique.

d) Etude de la fraction $Eb_{0,5} > 130°$

Cette fraction de distillation contient le produit α en majorité. Nous avons isolé ce produit après une condensation de l'oxyde de mésityle sous vide à 200°, avec recyclage du produit de départ n'ayant pas réagi (rendement : 23 % en poids par rapport au condensat total).

Toutefois, par condensation de l'OM + Ac (rapport molaire de 1) à 400° sous 70 kg/cm^2 nous augmentons assez les rendements pour obtenir 7g de produit pur à 98 % en prenant la fraction $Eb_{0,5}$ = 136° → 140°. Sous 10 kg/cm^2

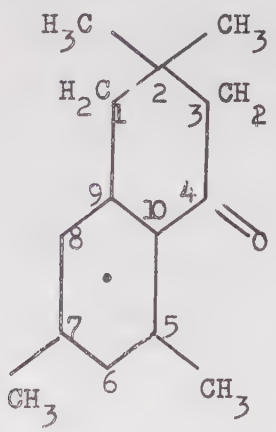
le rendement tombe aux environs de 3 g, sans pour autant qu'il y ait formation de la cétone B étudiée au paragraphe b,4 . Ainsi que nous l'avons vu, précédemment, nous l'obtenons également par condensation mixte Is + Ac mais dans ce cas il est en proportion équivalente avec le produit β (paragraphe c).

Il est à noter que ce produit ne se forme sous pression qu'à des températures supérieures à 300°.

Par chromatographie préparative sur plaque, nous obtenons environ 300 milligrammes de produit pur.

L'analyse, l'étude spectrographique et les courbes de rendement nous ont amené à lui attribuer la formule suivante :

(α)



Il est raisonnable de penser qu'une étude complète des rendements en fonction des quatre paramètres : température, pression, vitesse d'injection et rapport molaire, nous permettrait d'augmenter de nouveau les rendements en ce produit. Nous n'avons pu le faire que pour quelques expériences. Par exemple, l'addition des équations chimiques écrites en faisant réagir OM, B, Ac, Is montre qu'il faudrait augmenter la concentration du milieu en acétone, ceci en considérant que les condensations OM+Ac Is+Ac, faites dans les mêmes conditions ne donnent pas la cétone B (moins de 2 %).

$$OM + OM \rightarrow B + H_2O$$
$$B + Ac \rightarrow \alpha + H_2O$$
$$OM + Ac \rightarrow Is + H_2O$$
$$Is + 2Ac \rightarrow \alpha + H_2O$$
$$3OM + 4Ac \rightarrow 2\,\alpha + 4H_2O$$

avec déméthanation

Enfin, nous pouvons noter que, dans de telles conditions de température et de pression, la perte en acétone, par formation de produits de dégradation, est assez considérable puisque si les rendements montrent que toute l'acétone ne réagit pas, par distillation nous ne retrouvons pas ou peu d'acétone n'ayant pas réagi.

. Analyse (valeurs calculées) :

C 82,93 (83,12)
H 9,06 (8,97)
O 8,01 (7,91)

Formule brute : $C_{14}H_{18}O$

. UV (alcool) λ_{max} = 2938 A° ε = 2900
λ_{max} = 2590 A° ε = 12200

. I.R. 2950 (F) inflexion à 2910, 1680 (F), 1600 (F) 1570 (f) 1450 (F) 1380 (m) 1370 (m) 1310 (F) 1230 (m)

. R.M.N. [nb de protons]

0,97 [6] gem méthyl
2,24 [3] CH_3 en position (7)
2,30 [2] CH_2 en position (1)
2,57 [3] CH_3 en position (5)
2,71 [2] CH_2 en position (3)
6,82 [2] → 2 hydrogènes benzéniques

Ce spectre ne présente aucun couplage. Le CH_3 (position 5) et le CH_2 (position 3) sont déplacés vers les champs faibles par effet paramagnétique dû au >C = O.

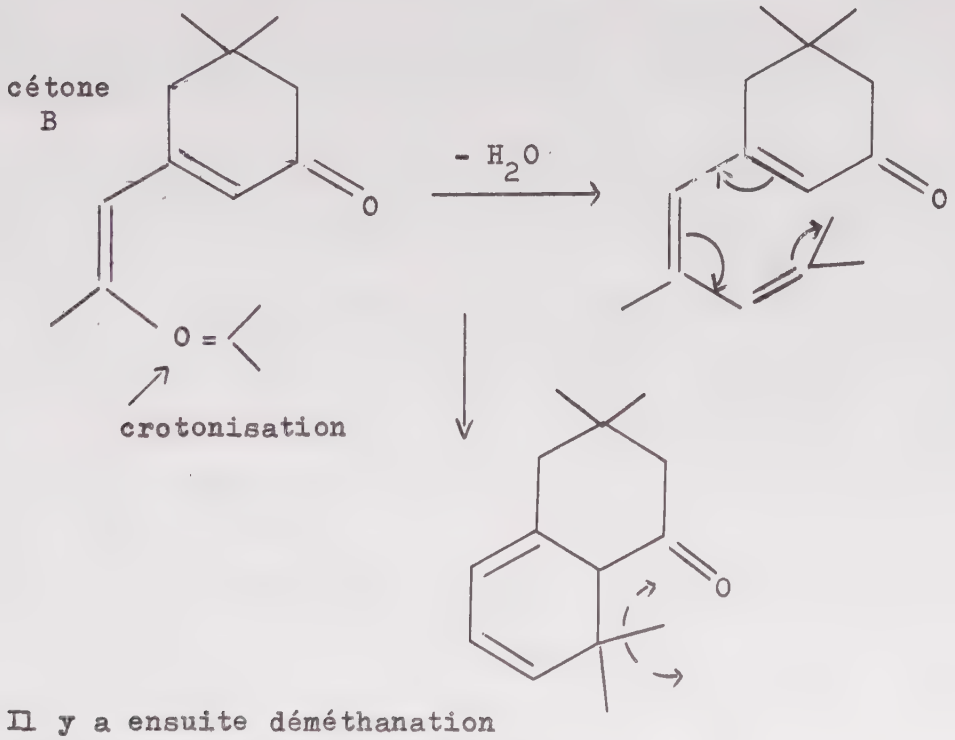
. dinitro 2-4 phénylhydrazone.

Après deux recristallisations dans le mélange Alcool+ Ac O Et, nous obtenons des cristaux rouges dont le point de fusion est 234°.

. Analyse (valeurs calculées) :

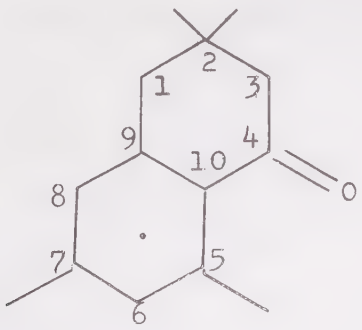
C	61,78	(62,81)
H	5,91	(5,80)
O	17,24	(16,74)
N	15,07	(14,65)

Mécanisme de réaction : En condensant l'oxyde de mésityle sous vide à 200° et en recyclant 5 fois le produit de départ n'ayant pas réagi, nous pouvons tracer les courbes de rendements en fonction du numéro de la condensation . Ainsi que nous le verrons ultérieurement (chap.catalyse) nous nous apercevons que le maximum de rendement du produit (α) correspond à une diminution de rendement de la cétone B. Aidé par l'analyse , nous avons été conduit à considérer le mécanisme suivant :



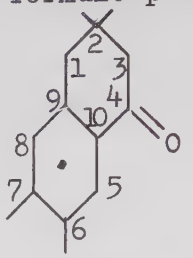
Il y a ensuite déméthanation suivie d'aromatisation pour aboutir à :

I



Un produit similaire de même formule brute a été signalé comme produit secondaire de la préparation industrielle de l'isophorone (37). La formule proposée étant alors la suivante :

Elle ne diffère donc que par la position d'un méthyl.



II

Ce produit présente un certain intérêt en tant qu'insecticide, larvacide, fongicide.

Il est signalé être, aussi, un plastifiant pour résines synthétiques.

Des essais d'activités sont d'ailleurs, actuellement en cours pour, peut-être, justifier ces résultats.

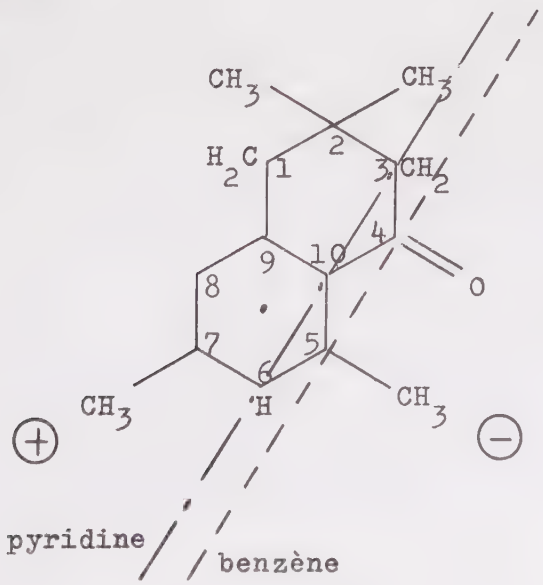
Nous pouvons penser qu'une étude d'effets de solvants en R.M.N. sur ce système bloqué serait en faveur de l'une ou de l'autre de ces formules. En effet, dans la formule II, ci-dessus, le $-CH_3$ en position (6) doit peu se déplacer, surtout dans la pyridine, alors que dans la formule I proposée, le $-CH_3$ se trouvant en position (5) doit présenter un déplacement chimique plus important.

Voir tableau de résultats (p. 47) δ en ppm, déplacements en hertz.

La distinction des différents groupements a été faite par intégration dans certains cas. Nous voyons donc que le CH_3 en position (5) subit des déplacements vers les champs faibles assez importants alors que le -CH = en position (6) subit de faibles déplacements. Ces résultats ne sont donc pas en désaccord avec la formule proposée.

	gem méthyl	CH_3 (7)	CH_2 (1)	CH_3 (5)	CH_2 (3)	CH (6)	CH (8)
CCl_4	1,06	2,26	2,36	2,55	2,71	6,8	6,8
$CDCl_3$	1,02	2,26	2,42	2,60	2,75	6,85	6,85
C_6H_6	0,82	2,06	2,31	2,80	2,45	6,71	6,62
C_5H_5N	0,93	2,18	2,42	2,72	2,66	6,87	6,87
Δ $CDCl_3$ C_6H_6	+ 12	+ 13	+ 7	- 12	+ 18	+ 10	+ 12
Δ CCl_4 C_5H_5N	+ 12	+ 5	- 4	- 10	+ 3	- 4	- 4
Δ $CDCl_3$ C_5H_5N	+ 6	+ 5	- 1	- 7	+ 5	+ 1	+ 1
Δ CCl_4 C_6H_6	+ 18	+ 13	+ 4	- 15	+ 16	+ 5	+ 9

avec le schéma :



B - CONDENSATIONS MIXTES

(Les courbes de rendements seront étudiées plus loin)

Opérant sous pression, nous avons calculé les points critiques (T_c et P_c) par les règles d'Eduljee (40) :

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{\Sigma\Delta T}{100} \qquad P_C = \frac{10^4 M}{(\Sigma\Delta p)^2}$$

(T_B = température d'ébullition au °K.)

et de Lydersen :

$$\frac{T_B}{T_C} = 0{,}567 + \Sigma\Delta T - (\Sigma\Delta T)^2$$

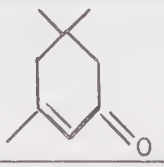
$$P_C = \frac{M}{(0{,}34 + \Sigma\Delta p)^2}$$

d'où le tableau suivant comprenant les valeurs moyennes. (p. 50)

Outre l'amélioration des rendements dans certains cas le grand intérêt de la pression dans le cas de condensations mixtes faisant intervenir des produits de volatilité très différents est de pouvoir étudier la réaction en phase liquide. Les mélanges obtenus sont souvent complexes et la séparation est illusoire vu les faibles rendements obtenus en condensat mixte. Dans ce cas, nous nous sommes limités à une étude chromatographique en indiquant les méthodes de séparation employées.

1/ Condensation acétone - oxyde de mésityle (Ac + OM) : voir chapitre cinétique - rendements

2/ Condensation crotonal-oxyde de mésityle (C + OM) : Le crotonal présente la forme trans s trans (27).

nomenclature	formule	abréviation	masse moléculaire	t_{eb} °C	t_c °C	P_c kg/cm^2
acétone	$CH_3-CO-CH_3$	A_c	58	57	250	40
crotonal	$CH_3-CH=CH-CHO$	C	70	104	283	40
aldéhyde tiglique	$CH_3-CH=C(CH_3)(CHO)$	AT	84	117	314	36
oxyde de mésityle	$>C=CH-COCH_3$	OM	98	130	315	33
isobutylidène acétone	$>CH-CH=CH-COCH_3$	IA	112	144	324	28
α éthyl β propyl acroléine	$C_3H_7-CH=C(C_2H_5)-CHO$	EPA	126	175	347	22
aldéhyde cinnamique	$\varphi-CH=CH-CHO$	AC	132	251	452	30
isophorone		I_s	138	216	427	35
benzylidène acétone	$\varphi-CH=CH-COCH_3$	BA	146	260	457	21

Dupayrat (4) a montré qu'il n'y avait pas condensation mixte en phase gaz. Par contre, en phase liquide il a prouvé l'existence d'un produit linéaire provenant de la crotonisation du méthyl en α du carbonyle de l'oxyde de mésityle avec le crotonal.

Nous avons repris ces expériences en phase liquide.

Le crotonal est considéré comme "donneur" vis à vis de l'oxyde de mésityle.

L'analyse qualitative en C.P.V. montre que nous avons un mélange, très complexe, de produits de condensations mixtes.

Nous pouvons, toutefois,distinguer trois fractions importantes :

Eb_1 : 25°40° 1 produit principal
Eb_1 : 70°85° 3 produits principaux
Eb_1 : 90°100° 3 produits principaux.

Des combinaisons bisulfitiques, régénération de semicarbazone ou formation de réactif T ne nous ont pas permis de séparer complètement les produits. Un essai de chromatographie sur colonne de fluoricyl n'a donné aucun résultat probant, sinon un enrichissement pour certaines fractions. Ces fractions reprises par un réactif T suivies d'une distillation à la colonne Haague nous ont permis de purifier un produit (pureté CPV 94,50%) mais nous l'obtenons alors en très faible quantité.

Constantes : Eb_{5mm} = 54°55°
n = 1,517

il donne un test positif au réactif de Schiff. En C.P.V. son temps de rétention est inférieur à l'aldéhyde orthotoluique sur colonne de cyanosilicone.

.I.R. 2900 (F) 2810 (f) aldéhyde
1650 (F) 1575 (m) 1455, 1430 (m) gem méthyl
1385 (m) 1370 (m)

.R.M.N. δ en ppm (nb de protons)

0,85 [3] CH_3 en position (1') couplage avec l'H en position (3)
0,96 [3] CH_3 en position (1)
2,16 [3] CH_3 en position (4) multiplet

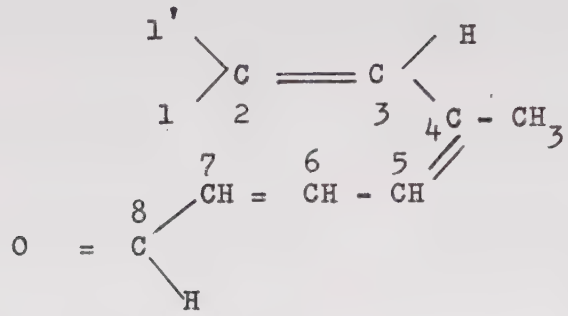
6,10 [1] H en position (7)

6,18 [2] H en position (5) et (3) multiplet couplé avec le CH_3 en position (4)

6,72 [1] H en position (6)

9,52 [1] H aldéhydique en position (8)

Nous pensons que ce produit a la formule I suivante :



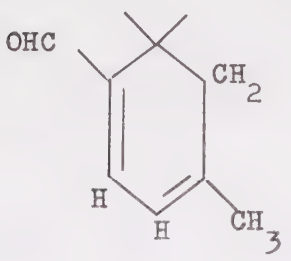
I

Le mécanisme de formation fait intervenir une crotonisation entre le carbonyle de l'oxyde de mésityle et le CH_3 en position γ du crotonal.

La présence de bandes de résonance de faible signal dans la région 2,5 à 3 ppm ainsi que le fait que l'intégration ne donne pas exactement 3 protons dans la région à 6,2 ppm nous laisse supposer que nous sommes également en présence du produit : II.

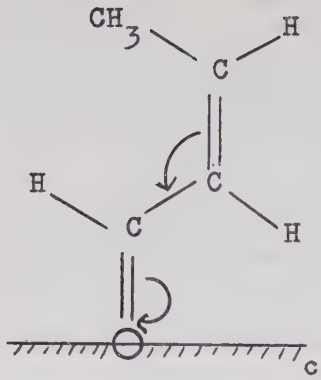
Nous aurions donc un mélange.

Il se forme à partir de I par une réaction de Michaël en α entre les carbones (2) et (7) .



II

En nous arrêtant à la structure I, nous pouvons remarquer qu' étant donné que le -CHO est plus réactif que le $>C=O$ vis à vis de la crotonisation, le fait que cette réaction fasse intervenir le $>C=O$ cétonique, laisse supposer que le -CHO s'absorbe sur le catalyseur renforçant ainsi, la délocalisation électronique sur la double liaison, et rend



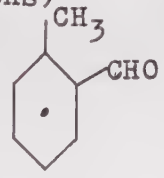
les H voisins plus mobiles : l'aldéhyde ne pouvant plus alors réagir par son carbonyle "bloqué"sur la surface du catalyseur.

Nous verrons d'ailleurs, ultérieurement, que l'inverse se produit lors de la condensation aldéhyde cinnamique, oxyde de mésityle, l'oxyde de mésityle jouant le rôle de molécule du type donneur vis à vis de l'aldéhyde cinnamique.

Par C.P.V., nous avons pu également caractériser l'aldéhyde ortho-toluique et le dihydro-aromatique correspondant qui se forment en faible quantité (rendement inférieur à 5 %).

. R.M.N. (nb de protons)

δ en ppm



2,2 [3] $-CH_3$

6,95[4] H du noyau benzénique

9,84[1] - CHO

Ces produits provenant de la condensation du crotonal sur lui-même.

La méthyl nonatriénone obtenue par Dupayrat a pu être caractérisée par cristallisation dans la carboglace mais son point de fusion de 25° C et la très faible quantité obtenue ne nous ont pas permis l'obtention de résultats plus probants.

3/ . Condensation oxyde de mésityle - aldéhyde tiglique (OM + AT) :

L'aldéhyde tiglique présente la forme s trans (27).

. Condensation oxyde de mésityle, α éthyl β propylacroléine (OM + EPA).

L' α éthyl βpropyl acroléine présente une forme intermédiaire entre la configuration s trans et la configuration s-cis (27).

Ces deux produits ne présentant plus d'H en α du $>C=O$ nous éliminons ainsi une des possibilités d'addition de Michaël. En fait, la présence des groupes $-CH_3$ et $-CH_2-$ augmente ensuite les possibilités de crotonisation avec le -CHO ou le $-COCH_3$.

Nous obtenons ainsi des mélanges de produits condensés devant lesquels les méthodes de séparation habituelles ne nous ont donné aucun résultat, sinon un enrichissement de certaines fractions.

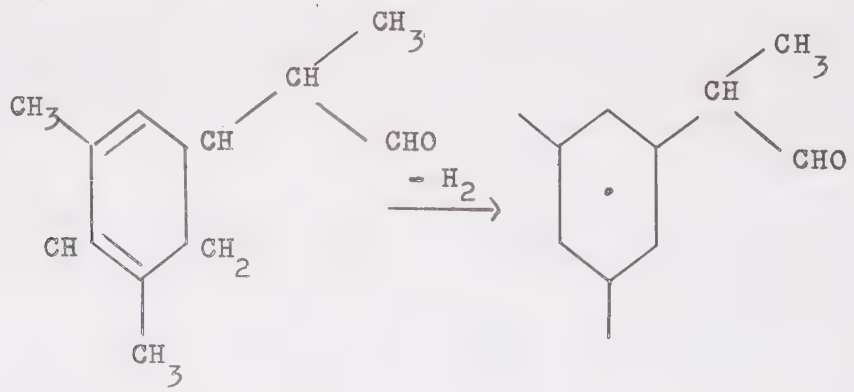
Nous avons remarqué toutefois que la majorité des fractions de distillation présente un test positif au réactif de Schiff, donc que la fonction aldéhyde est conservée, en partie, au moins.

Enfin, nous avons fait un essai de déshydrogénation par le soufre sur une fraction purifiée de condensation :

OM + AT ($Eb_{0,5}$ = 65° - 70°)

présentant en I.R. une fonction aldéhyde ainsi qu'une large bande d'absorption à 1600 cm^{-1}. En fin de manipulation, il y a apparition d'une bande fine à 1605cm^{-1} tandis que le chromatogramme montre la disparition totale d'un pic. Nous pouvons donc supposer que cette fraction contenait un dérivé benzénique et le dihydro-aromatique, correspondant.

Par exemple, une réaction de Michaël en γ sur la molécule d'aldéhyde tiglique suivie de crotonisation donne le produit :

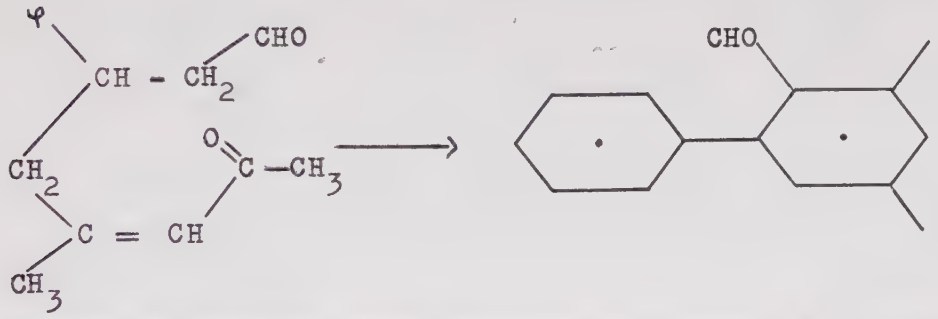


Mais ce mécanisme ne peut être qu'une supposition.

4/ Condensation oxyde de mésityle, aldéhyde cinnamique : (OM + Ac)

l'aldéhyde cinnamique présente une configuration s trans (27).

Par une réaction de Michaël au γ suivie de crotonisation avec cyclisation déshydrogénante, nous pensions pouvoir obtenir le produit suivant dans la série des biphényls :



l'oxyde de mésityle étant donneur par rapport à l'aldéhyde cinnamique.

Ce composé est facilement régénérable à partir de sa combinaison bisulfitique (10).En fait,nous n'avons pas réussi à le mettre en évidence que ce soit par condensation à basse ou haute température.

Par contre, par régénération d'une combinaison bisulfitique, sur la fraction Eb_1 = 135° - 140° donnant un test positif au réactif de Schiff nous avons isolé le produit de formule :

$$\varphi - (CH = CH)_2 - CHO$$

Ce produit ne se forme pas si T > 250° C

. Analyse (valeur calculée)
C 83,28 (83,51)
H 6,62 (6,37)
O 10,10 (10,11)

formule brute $C_{11}H_{10}O$

. I.R. 3000 (F) 2800 (m) 2720 (f) 1675 (F) 1620 (m)
1590 (f) 1490 (f) 1450 (F) 1390 (m)

nous avons $\Delta\nu = \nu_{C=O} - \nu_{C=C} < 60\ cm^{-1}$

donc en faveur d'une forme s trans s trans.

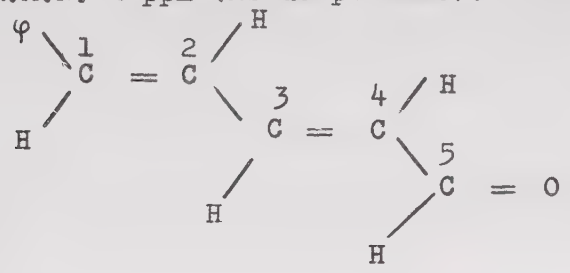
. UV (alcool) $\lambda_{1\ max} = 2550$ A° $\quad \varepsilon_1 = 19000$

Inflexion à 2390 A°

$\lambda_{2\ max} = 3219$ A° $\quad \varepsilon_2 = 70000$

Ces résultats sont en accord avec la littérature (42).

. R.M.N. δ ppm (nb de protons). Considérons la formule :



6,1 [1] multiplet du proton en position (4) couplage avec l'H du -CHO = 3,9 hertz

6,84[2] H en position (2) et (3) nombreux couplages

7,15[1] H en position (1) porté par un carbone (δ+)

7,30[5] protons benzéniques

9,52[1] doublet de l'hydrogène aldéhydique.

. Dinitro 2-4 phénylhydrazone : Après deux recristallisations dans le mélange alcool-acétate d'éthyle, nous obtenons des cristaux rouge foncé, de point de fusion 216° - 217°.

. Mécanisme de réaction. Ce produit ne se formant qu'à basse température, il y a vraisemblablement hydrolyse de l'aldéhyde cinnamique avec formation d'acétaldéhyde qui se crotonise ensuite sur le -CHO de la cinnamaldéhyde.

Les autres produits que nous avons isolés se forment dans des domaines de température différents (à P= 70 kg/cm^2). Nous allons faire une distinction suivant ce paramètre.

1/ Basse température T < 250° C.

Par cristallisation lente de la fraction Eb_1 = 140° - 150° C nous obtenons environ 2,5 g de cristaux jaunes que nous recristallisons dans l'éther de pétrole, puis dans l'héxane. Ces cristaux sont solubles, à froid, dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, l'acétone et le tétrachlorure de carbone.

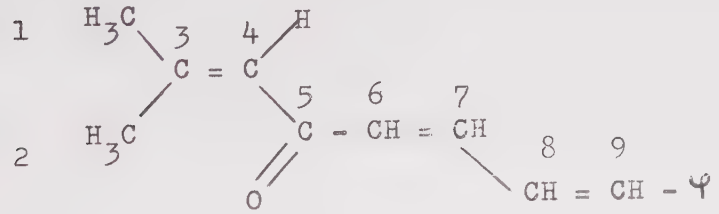
. Le point de fusion de ce produit est de 71°C

. Analyse (valeur calculée) C 84,94 (84,87)
H 7,85 (7,60)
O 7,21 (7,54)

formule brute $C_{15}H_{16}O$

. I.R. 3000 (m) 1678 décrochement 1660 (f) 1632 (f) 1620 (F) 1581 (m) inflexion 1572-1560,1500(m)

Il y a dédoublement des raies >C = O (1660-1632) et >C = C< (1620-1581) et abaissement des longueurs d'ondes d'absorption par rapport à la normale (1700-1650). Ceci est donc en faveur d'une conformation s-cis-s trans pour ce système très conjugué (39) en lui attribuant la formule I suivante



I

. UV (alcool)

λ_{1max} = 2415 ⟶ bande de transition du benzène

ε_1 = 11600

$\lambda_{2\ max}$ = 3390

ε_2 = 19400 ⟶ bande de conjugaison.

Si nous appliquons les règles de Woodward, nous trouvons λ_{max} = 3230 A° pour les deux chromophores énone et diénone.

. R.M.N. [nb de protons]

1,91 [3] méthyl en position (1) couplage avec H_4 : 1,3 Hz

2,20 [3] méthyl en position (2) couplage avec H_4: 1 Hz

6,25 [2] H en position (4) et (6) → multiplets

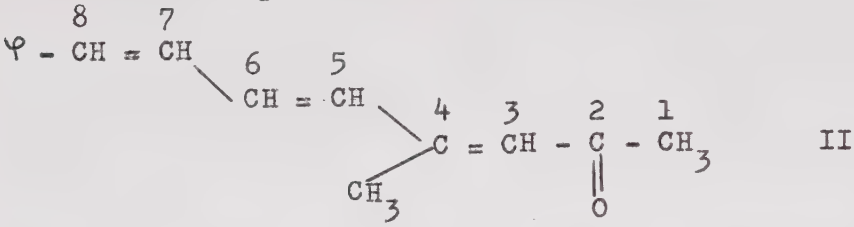
6,80 [1] H en position (8) couplé

6,91 [1] H en position (7)

7,20 [1] H en position (9)

7,32 [5] H du noyau benzénique.

En théorie, nous pouvons également avoir crotonisation avec un des gem méthyl de l'oxyde de mésityle, nous aurions alors le produit de structure II.



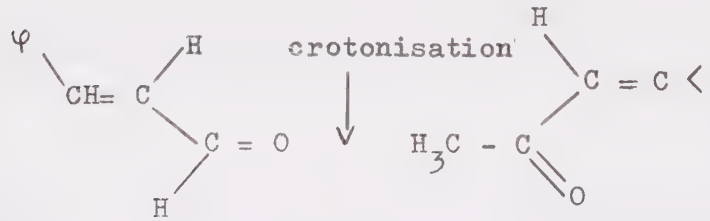
II

Dans ce cas, le $-CH_3$ en (4) serait plus déplacé vers les champs faibles et nous n'aurions plus qu'un seul H en α du groupe $>C=O$. Enfin, le couplage entre $-CH_3$ (4) et H (3) serait trans donc vraisemblablement plus faible que le couplage cis correspondant.

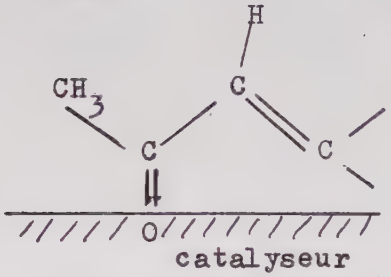
De plus, les règles de Woodward donneraient, pour ce produit II λ_{max} = 2930 A°.

Ce produit donnant un test d'Adachi négatif ne présenterait donc pas de groupe $-COCH_3$ ce qui est en faveur de la formule I.

. Mécanisme de réaction : Le produit I se forme par crotonisation entre le -CHO de l'aldéhyde cinnamique , et l'acétyle de l'oxyde de mésityle suivant le schéma :



Cette réaction peut être mise en parallèle avec la réaction de crotonisation entre l'oxyde de mésityle et le crotonal (parag. 2). Mais ici, l'oxyde de mésityle supposé donneur vis à vis de l'aldéhyde cinnamique s'adsorbe sur le catalyseur et rend plus mobiles les hydrogènes voisins.



La molécule de forme s-cis est "parallèle"à la surface du catalyseur et nous voyons, que seul le CH_3 en α du $>C = O$ est assez "dégagé" pour pouvoir réagir ce qui pourrait être une explication de la structure I.

2/ Haute température T > 250° C

Dans la fraction Eb_1 = 100 - 110°, nous isolons des cristaux blancs, qui après deux recristallisations, dans l'éther de pétrole puis dans le mélange éther de pétrole -benzène (1/1) ont un point de fusion de 139° C.

Contre toute attente, ce produit se révèle être l'acide trans-cinnamique.

. Analyse (valeur calculée) :
C 73,26 (72,96)
H 5,73 (5,44)
O 21,01 (21,51)

. I.R. : 3200-3000 (F) forme en V caractéristique
1700-1685 (F) 1610 (m) 1555 (m) 1500 (m)
inflexion à 1450-1420 (F).

. UV (alcool) : λ_{max} = 2700 ε = 21500

D'après la littérature (35) nous avons, pour la forme s-cis λ_{max} = 2640 (ε = 9500)
et, pour la forme s trans : λ_{max} = 2730 (ε = 21000).

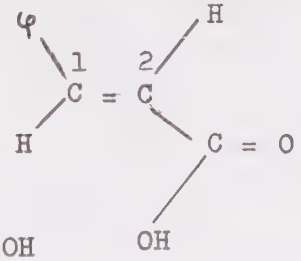
. R.M.N. δ (ppm) (nb de protons)

6,51 [1] proton ② couplage 16 Hz

7,50 [5] H noyau benzénique

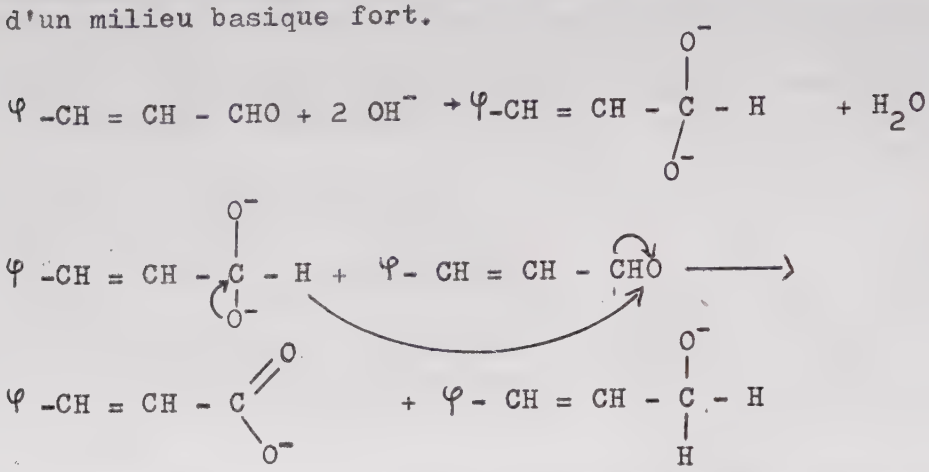
7,84 [1] proton ① multiplet

12,40 [1] -OH déplacé par CF_3COOH



Le mécanisme de réaction fait peut-être intervenir une

réaction de Cannizaro bien que nous soyons très éloigné d'un milieu basique fort.



Nous pouvons signaler que le passage au four d'une mole d'aldéhyde cinnamique dans les conditions :

$$P = 70\ kg/cm^2 - T = 400° - V = 100\ cc/h$$

donne les résultats suivants :

. il n'y a pas formation d'acide cinnamique,
. nous trouvons, d'autre part : 3 % en poids de terphényl, 4 % de produits de craking non isolés, 12 % de polymères, le reste étant constitué par le produit de départ récupérable.

Par contre, une condensation aldéhyde cinnamique-iso-butylidène acétone dans les même conditions forme à nouveau du terphényl et de l'acide cinnamique.

D'autre part, dans la fraction Eb_{1mm} = 150°-160°, nous voyons la formation très lente de cristaux blancs, brillants. Nous obtenons ainsi environ 200 mmg d'un produit que nous avons pu identifier comme étant le para-terphényl.

Après deux recristallisations dans benzène - éther de pétrole (4/1) nous isolons un solide de point de fusion: 217° C (Réf.: Hand Book 213° C).

L'analyse ne donne pas de résultats concordants car ce produit ne brûle pas entièrement, même en présence d'anhydride vanadique.

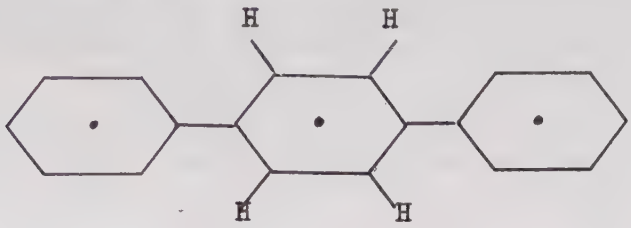
. Analyse (valeur calculée) :
C 85,95 (93,87)
H 6,37 (6,13)

Formule brute : $C_{18}H_{14}$.

. I.R. 1430 (f) 1455 (m) épaulement à 1448
1400 (M) 840 (F) 750 (F) 690 (F)

. UV ($CHCl_3$) λ_{max} = 2780 A° ε = 30000
Référence (35) para-terphényl λ = 2800 ε = 25000
méta-terphényl λ = 2515 ε = 44000

. R.M.N. δ ppm (nb de protons).

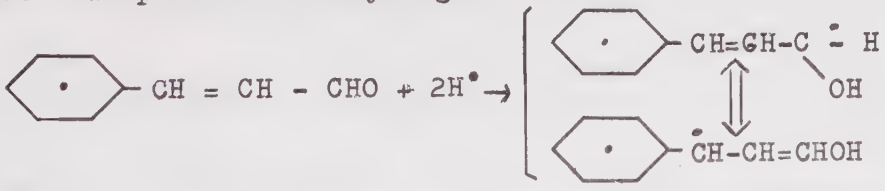


7,55 [10] multiplet des noyaux benzéniques

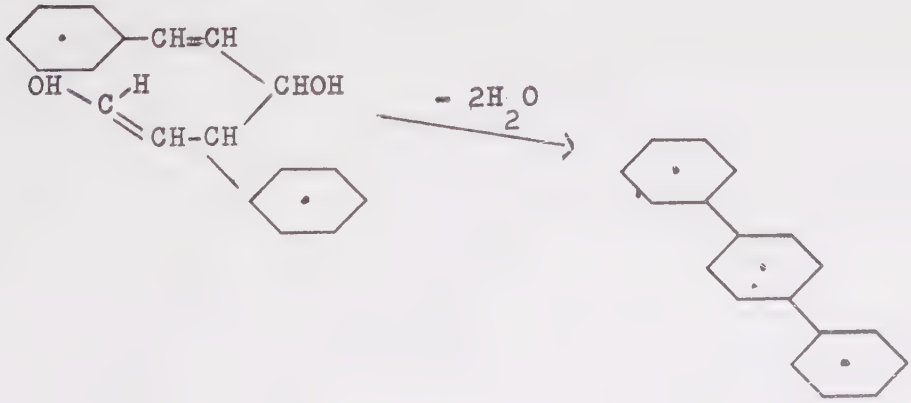
7,66 [4] 1 pic attribuable aux quatre hydrogènes du cycle médian.

Lors des condensations sous pression, ce produit ne se forme pas à basse température.

Mécanisme de réaction. En considérant que seule l'aldéhyde cinnamique entre en réaction, nous pouvons supposer le schéma suivant qui fait intervenir un mécanisme radicalaire dans un milieu hydrogénant ce qui est concevable en sachant qu'à 400° nous avons un maximum de formation de produits déshydrogénés. (10)



puis il y aurait soudure des deux radicaux pour donner :



Une autre étude porte sur des essais de déshydrogénation par le soufre (fraction Eb_1 = 140° 150°).

Après l'expérience, nous ne trouvons pas d'évolution dans le chromatogramme ce qui tendrait à montrer qu'il n'y a pas formation du composé dihydro-aromatique.

Par contre, sur la même fraction présentant une pureté chromatographique de 87%, nous avons fait une oxydation par le permanganate de potassium à froid pour obtenir quelques milligrammes d'un produit huileux dont le spectre I.R. présente les bandes suivantes :

3200 - 3000 (F) 1700 (F) 1610 (m) 1580 (m) 1450 (m) 1410 (m). Nous avons vraisemblablement affaire à un mélange d'acides.

5/ Condensation - Oxyde de mésityle benzylidène acétone (OM + BA)

Le benzylidène acétone présente une configuration s-cis (26).

Nous obtenons, lors de cette condensation très peu de produits (R variant de 2 à 5 % en poids) mais beaucoup de polymères et cela quel que soit le rapport du nombre de moles benzylidène acétone-oxyde de mésityle :

$$\left(\pi = \frac{BA}{OM} \right)$$

ainsi que la température ($200° \leqslant T \leqslant 400°$).

De plus, nous sommes limités vers les basses températures par le fait que la benzylidène acétone cristallise à température ambiante.

Le faible rendement observé est peut-être à rapprocher du fait que la configuration s-cis ainsi que l'encombrement stérique sont défavorables pour l'absorption à la surface du catalyseur. De plus, le lavage du lit de catalyseur à l'éther montre la présence de nombreux polymères indistillables. Le catalyseur étant alors "saturé" par ces produits. Enfin le craking avec formation de produits volatils est très important (environ 10% en poids par rapport au poids de produits injectés).

6/ Condensation de l'isophorone et de l'acétone

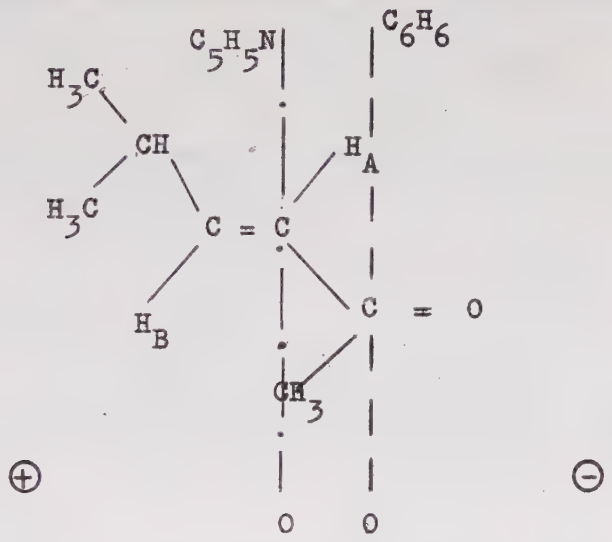
(Voir partie expérimentale sur la condensation de l'oxyde de mésityle)

7/ Condensation de l'isobutylidène acétone

L'isobutylidène acétone employé existe, en équilibre, sous la forme conjuguée (75 %) et déconjuguée (25 %).

Dans les mêmes conditions que pour l'oxyde de mésityle nous avons fait l'étude de l'effet de solvant en R.M.N. sur ce produit présentant cette fois-ci une configuration trans s trans (41).

(Solution à 10 % - TMS comme référence interne).



Le proton H_B est couplé par H_A et par le >CH- du groupe isopropyl. Ce dernier est, d'ailleurs indiscernable, vers 2 ppm.

Nous pouvons dresser le tableau de résultats : p. 64.

D'après le tableau et la disposition des plans, nous voyons que les valeurs trouvées pour les déplacements chimiques sont conformes à celles attendues.

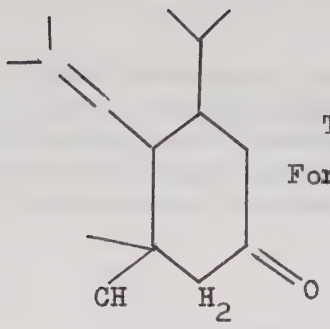
Nous avons fait deux condensations par injection d'une mole de produit (112 g) à 150° et 400° pour une pression de 70 kg/cm^2, une vitesse d'injection de 100 cc/heure sur 80 g de catalyseur régénéré.

Certains produits ayant déjà été isolés (6) nous nous sommes limités à comparer par chromatographie en phase vapeur avec les produits formés par condensation en ballon. Nous voulions en fait vérifier s'il y avait forma-

(δ en ppm - déplacements en hertz)

	gem diméthyl		H_A	H_B	$\diagdown C = O$ CH_3
CCl_4	1,03	1,14	5,7	6,47	2,11
$CDCl_3$	1,03	1,14	5,89	6,61	2,24
C_5H_5N	0,87	0,98	5,91	6,61	2,18
C_6H_6	0,73	0,85	5,77	6,39	1,90
Δ CCl_4 / C_5H_5N	+ 10	+ 10	- 10	- 8	- 4
Δ $CDCl_3$ / C_5H_5N	+ 10	+ 10	- 3	0	+ 3
Δ $CDCl_3$ / C_6H_6	+ 18	+ 18	+ 7	+14	+20
Δ CCl_4 / C_6H_6	+ 18	+ 18	0	+ 6	+13

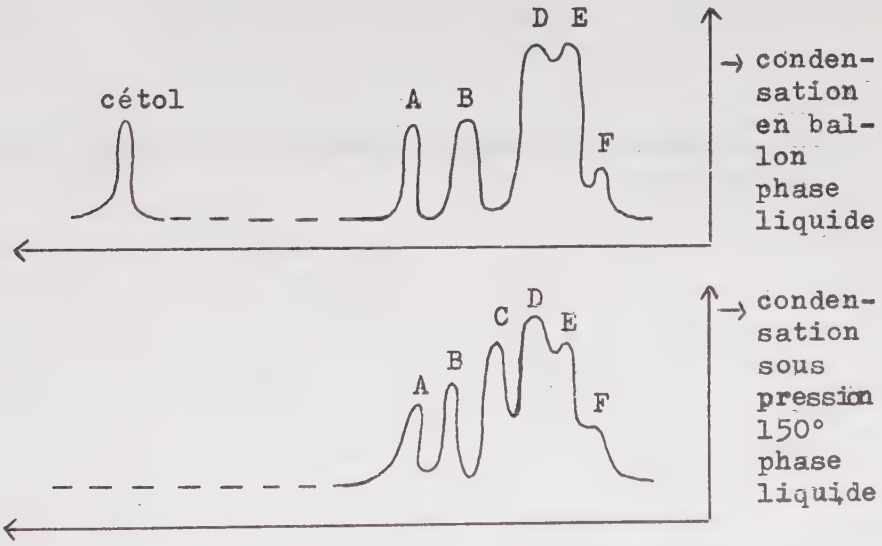
tion d'un cétol dans les mêmes conditions que sur lithium en phase liquide. Un des cétols ayant vraisemblablement la formule suivante:(6)



T° Fusion = 132°C

Formule brute $C_{14}H_{24}O_2$

Nous obtenons les chromatogrammes suivants à 180° sur colonne de cyanosilicone :

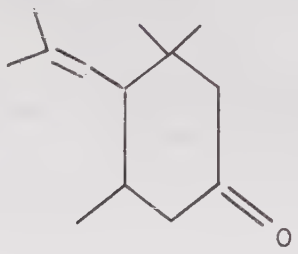


1/ à 150° le rendement faible est d'environ 12% en poids avec formation de 15g de polymères il y a peu de pertes en produits volatils, puisque nous récupérons 78g de produits de départ.

2/ Par contre, à 400°, nous avons beaucoup de pertes en produits de dégradation. Mais nous obtenons les mêmes produits qu'à 150° avec, toutefois, des proportions plus faibles pour les produits "A" et "B". Nous voyons, outre les produits se formant en phase liquide, la formation d'un produit "C", en grande quantité. Ce mélange de produits condensés est inséparable par distillation. En dernier lieu des essais de chromatographie préparative en

phase vapeur ne nous ont pas permis de séparer parfaitement le produit "C".

Enfin, nous n'avons pas réussi à mettre le cétol en évidence même dans les produits recueillis par lavage de la colonne à l'éther.Ceci nous amène à penser que ce produit intermédiaire de la réaction se déshydrate immédiatement après sa formation pour donner le produit "B" de formule :



Le cétol serait donc instable dans les conditions où nous opérons.

C A T A L Y S E

R e n d e m e n t s

C i n é t i q u e

I - CATALYSE

A/ Notes sur la catalyse :

Le catalyseur employé est de la magnésie calcinée.

Cet oxyde présentant peu de centres actifs, si nous admettons le processus de la chimisorption il est raisonnable de penser que la vitesse d'absorption de la molécule sur la surface du catalyseur règle la vitesse de la réaction.

Toutefois, opérant dans nos manipulations sous pression, nous devons également considérer l'absorption purement mécanique par une sorte "d'écrasement" de la molécule sur le catalyseur. Mais, dans ces deux processus le facteur température reste très important ainsi que nous le verrons ultérieurement.

De même le facteur pression est intéressant puisque la condensation de l'oxyde de mésityle à haute température sous pression ordinaire ne donne aucun résultat ainsi que l'a montré Dupayrat (4).

Roginsky (13) classe la magnésie parmi les corps isolants. De fait d'après Davies (14) la conductivité électrique aux hautes températures est purement ionnique.

D'après Germain (15) la chimisorption comme la catalyse a pour siège certains accidents structuraux. Nous pouvons donc penser que la maille ainsi que l'encombrement et la configuration de la molécule adsorbée jouent un rôle primordial pour la réaction considérée.

Les atomes superficiels de la magnésie étant capables d'être donneurs ou accepteurs de doublets électroniques forment ainsi des liaisons orientées du type semi-polaire. Ces catalyseurs du type isolant donneront des réactions attribuables à des acides de Lewis, ceci étant surtout valable à haute température ($T > 300°$) ainsi que l'ont montré les travaux récents de Trambouse-Maingue-Perrin (16).

Des travaux en cours (17) essaient de relier la dimension de la maille cristalline avant réaction, après une ou plusieurs régénérations, aux résultats de la manipulation.

Des essais de condensation faits sur de la magnésie pure pour analyse abaissent les rendements de la réaction dans le rapport de 2 pour 3. La magnésie calcinée technique ne comporte pourtant que les éléments Al, Fe, Ca, Si, B a des teneurs inférieures à 0,1 % (5) et (18).

Le rôle du catalyseur : Il est très complexe et son étude est d'autant plus délicate que nous ne pouvons pas isoler les produits intermédiaires de la réaction. Ainsi que nous le verrons, il semble bien qu'il y ait compétion entre la chimisorption de la molécule par son groupement carbonyle riche en électrons et la réaction proprement dite (addition de Michaël en α ou γ du $>C = O$, ou crotonisation) accompagnée de polymérisation.

Ici encore, les facteurs température et pression sont prépondérants. Ceci d'autant plus que la molécule s'adsorbe peu dans les conditions ordinaires (150°, P = 1 atmosphère).

Nous avons également remarqué que la désorption est facilitée par une élévation de température et est presque totale vers 450° sous pression. Les produits provenant du lavage de la colonne à l'éther après manipulation n'étant alors que des polymères alors que la même opération faite après une manipulation à basse température donne des produits condensés ainsi que du produit de départ.

En définitive nous pouvons dire que l'étude de la réaction du point de vue catalytique est rendue difficile par la complexité même des produits de la réaction (le catalyseur étant peu spécifique puisque permettant des réactions de crotonisation, cyclisation, déshydratation, deshydrogénation, etc.) ainsi que de la difficulté de connaître les paramètres physiques de la magnésie dans les conditions où nous l'employons. Ainsi par exemple, l'hydratation résiduelle rend impossible une mesure d'aire spécifique par la méthode B.E.T. (5).

L'emploi de la magnésie reste pourtant pratique car elle ne présente pas les inconvénients d'autres catalyseurs telle la baryte et, de plus, sa régénération étant aisée nous pouvons considérer son vieillissement presque nul d'où la reproductibilité des résultats, bien que sous pression, un catalyseur ayant subi environ sept manipulations ne soit plus régénérable parfaitement.

Nous pouvons enfin noter que des essais d'étude cinétique permettent également de tirer certaines conclusions quant au rôle du catalyseur ainsi que nous le verrons dans ce chapitre.

B/ Obtention du catalyseur - analyses :

. Nous traitons de la magnésie technique légère calcinée par une solution aqueuse à 50% d'ammoniaque à chaud pendant plusieurs heures. Après lavage à l'eau distillée, nous séchons à l'étuve à 150° pendant 24 heures.Le catalyseur est ensuite pastillé avant d'être pyrolysé à 400° sous atmosphère d'azote.

La régénération est relativement aisée par combustion de l'encrassement à 450° par l'oxygène.

. Des analyses spectrographiques d'échantillons de magnésie comparables deux à deux (A⟷B) et (C⟷D) nous permettent de dresser le tableau de résultats suivants. En parallèle nous donnons les valeurs de l'indice d'iode en prenant :

$$\text{Ind.}_{I_2} = \text{mmg d'}I_2 \text{ fixé par g de MgO.}$$

L'indice d'iode donnant une valeur relative de la surface active du catalyseur nous pouvons tirer certaines conclusions de ces résultats en admettant que les rendements varient dans le même sens que l'indice d'iode.

- La présence d'aluminium, de manganèse, ou de nickel d'une part, de silicium et de fer d'autre part inhiberait la réaction ;

- Par contre la présence de chrome devrait favoriser la condensation. Ce métal étant considéré comme déshydrogénant à haute température, il n'est pas impossible que l'obtention de produits aromatiques soit alors facilitée;

- L'augmentation de la teneur en certains éléments (particulièrement le cuivre) pour le couple C-D vis à vis du couple A-B n'est peut-être pas étrangère au fait que nous gardons les produits sur actigel avant la manipulation.

valeurs en ppm

éléments indice d'iode	A MgO technique non traitée à NH_4OH non pyrolisée	B MgO technique traitée à NH_4OH non pyrolisée	C MgO technique traitée régénérée aprés une manipulation sous pression	D MgO technique traitée régénérée après sept manipulations sous pression
Al	1500	1200	50	800
B	> 200	> 200	40	> 200
Ca	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
Cr	< 5	10	6	< 5
Cu	5	5	50	60
Fe	3000	2500	500	2000
K	30	30	30	40
Li	2	< 0,5	10	2
Mn	150	100	20	70
Na	100	20	130	130
Ni	10	< 5	< 5	10
Pb	< 5	< 5	30	5
Si	⩾ 5000	1800	2000	> 5000
Zn	< 25	< 25	200	⩽ 25
indice d'iode	93	130	46	6

traces de Ba et Sr

II - RENDEMENTS

A/ Condensation de l'oxyde de mésityle :

Les rendements sont calculés en poids de condensat ramené à 100 g d'oxyde de mésityle injecté → voir courbes.

a) R = f (T) : Nous retrouvons un maximum de rendements pour une température voisine de 150° ce qui rejoint les conditions de manipulations en ballon.

Si T > 300° C la température semble être sans action sur les rendements mais l'orientation de la réaction est différente car nous trouvons plus de produits supérieurs.

b) R = f (P): Nous obtenons une courbe qui montre que la pression favorise la réaction.

Nous pouvons noter que la pression augmente toujours, plus ou moins, en cours de manipulations.

c) R = f (V) : Nous obtenons une courbe présentant deux maximums. Nous avons remarqué par C.P.V. que le pourcentage d'isophorone formée est maximum pour V ≪ 50 cc/h. Au contraire à partir de V = 100 cc/h nous formons préférentiellement les isoxylitones ainsi que les autres produits en $C_{12}H_{18}O$.

Nous pouvons supposer qu'à partir de cette vitesse de 100 cc/heure il s'établit un régime stationnaire au sein de la réaction qui permet l'évolution des produits alors que si le temps de contact est plus grand, les produits formés restent sur la colonne et finissent par se polymériser d'où l'abaissement des rendements.

Nous pouvons calculer le temps de contact théorique δ en prenant $\delta = \dfrac{\text{volume utile du catalyseur}}{\text{volume de fluide introduit par unité de temps}}$

Nous admettrons que la magnésie pastillée ne subit pas de transformations physiques quand la température ou la pression varient.

Le lit de catalyseur est formé par 80 g de pastilles dont le poids unitaire moyen est de 0,05 g soit 1600 pastilles. Ces dernières ayant la forme de cylindres de 4 mm de diamètre sur 4 mm de hauteur, le volume sera :

$$V = 1600 \times \pi \times (0,2)^2 \times 0,4 = 80 \text{ cc}$$

Pour un flux de liquide de V cc/heure les temps de contact seront donc :

V	δ
12	6 h 30
20	4 h
50	1 h 30
115	42'
200	24'

d) R = f (Poids de MgO) : Pour l'expérience faite avec 20 g de magnésie, nous avons disposé le lit de catalyseur sur des billes de verre afin que le catalyseur se trouve au milieu du four.

Une expérience faite dans les mêmes conditions que celles indiquées sur le graphique mais en présence de billes de verre nous donne un rendement minimum d'environ 2 %.

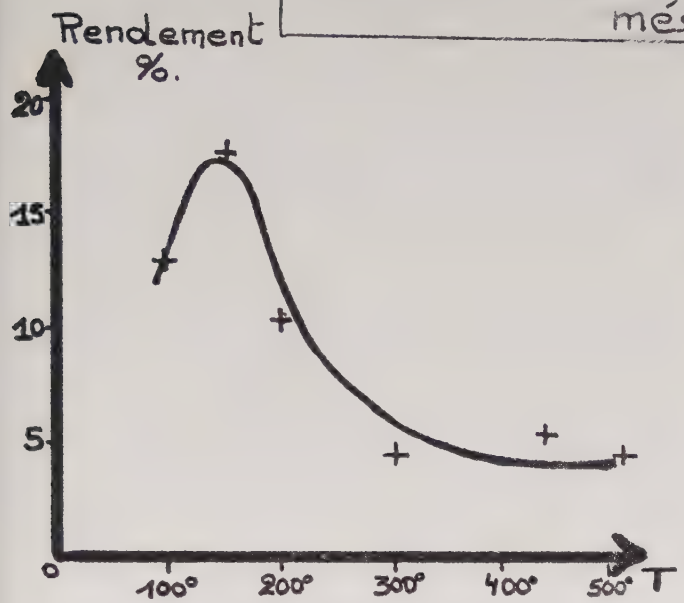
Nous obtenons pratiquement une droite de pente 1/4. Il semble logique de penser que plus la quantité de catalyseur est importante, plus nombreuses sont les molécules absorbées, donc plus les possibilités de réaction sont augmentées. Il reste toutefois à déterminer à partir de quel volume injecté pour un même poids de catalyseur celui-ci est saturé ou bien si l'encrassement reste minime pour un volume important de produits de départ injecté.

Sauf indications contraires, les manipulations ont été faites dans les conditions suivantes :

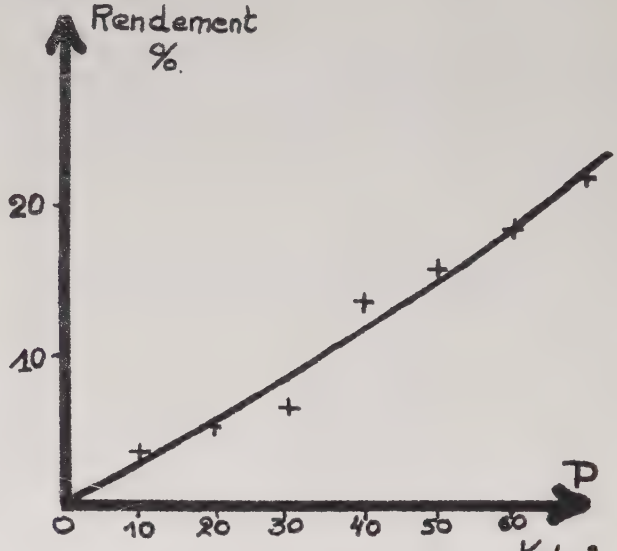
$P = 70 \text{ kg/mm}^2$
V =100 cc/h
80 à 100 g de catalyseur

la température restant la seule variable ainsi que le rapport molaire pour les condensations mixtes.

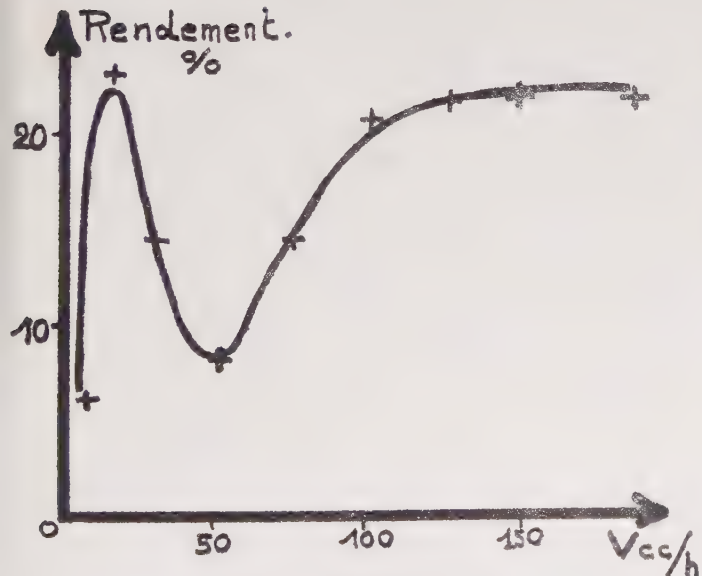
Condensation de l'oxyde de mésityle.



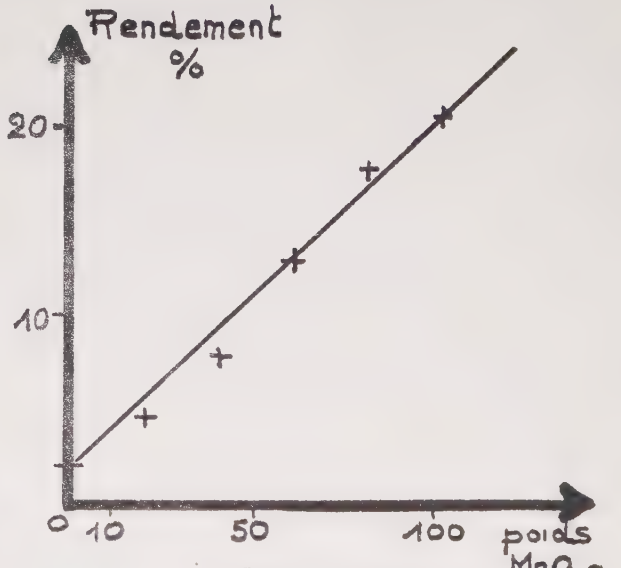
P = 50 Kg/cm²
V = 21 cc/h
100 g de catalyseur.



T = 150°C
V = 21 cc/h
100 g de catalyseur.



P = 70 Kg/cm²
T = 150° C
100 g de catalyseur.



P = 70 Kg/cm²
T = 150°C
V = 21 cc/h.

- Toutes les manipulations d'une même série sont faites en employant le même lit de catalyseur régénéré après injection d'une mole d'oxyde de mésityle.

B/ Condensations mixtes

Nous avons tracé les courbes de rendements en fonction de la température ainsi qu'en fonction du rapport molaire π de chacun des constituants du mélange

$$\pi = \frac{X}{OM}$$

Les rendements sont calculés par rapport au poids de condensat mixte et ramené à 100 g du mélange injecté.

- Discussion sur les courbes :

D'une manière générale le poids de polymères recueillis augmente avec la température T et le rapport molaire π .

Sil reste faible pour le crotonal il peut atteindre 10 à 20 % pour l'aldéhyde cinnamique (T = 400° et π = 2). De même, à partir de 300° C il y a vraisemblablement concurrence entre la formation de produits de condensation et la formation de polymères ou de produits de craking.

Le pourcentage de polymères formés augmente d'ailleurs sensiblement avec la masse moléculaire du produit injecté avec l'oxyde de mésityle. Nous pouvons supposer que le produit de condensation mixte ne se désorbe pas assez rapidement sous pression.

De plus, nous verrons au paragraphe suivant que la formation de polymères se fait au début de la manipulation. Nous pouvons penser que le catalyseur doit "détruire" certains centres inhibiteurs de la réaction avant de réagir. Cela peut être mis en parallèle avec le fait que la magnésie pyrolysée neuve abaisse les rendements d'environ un cinquième par rapport à la même magnésie pyrolysée et régénérée après une ou plusieurs manipulations.

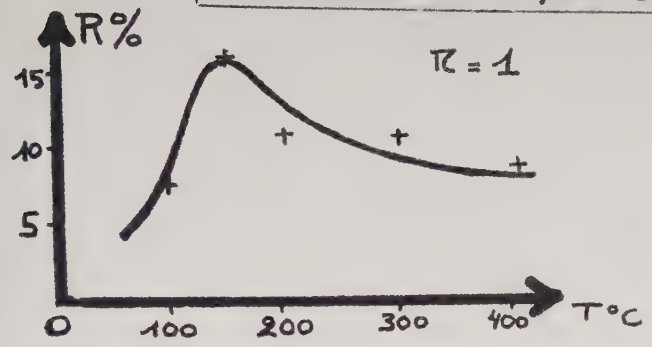
Une condensation quelconque nous donne d'une façon générale :

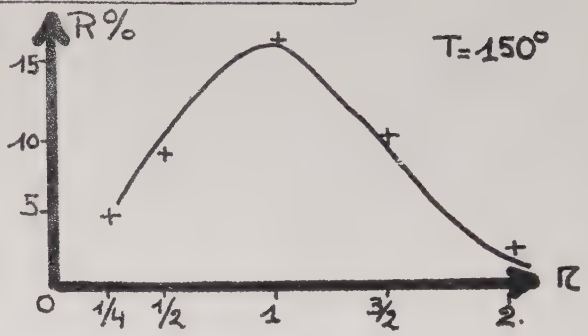
pour 100 g de mélange injecté
- 20 g de produits condensés mixtes
- 10 à 15 g de produits d'autocondensation
- 10 à 15 g de polymères
- 40 à 45 g de produits de départ récupérés donc recyclables

le reste étant des produits de craking.

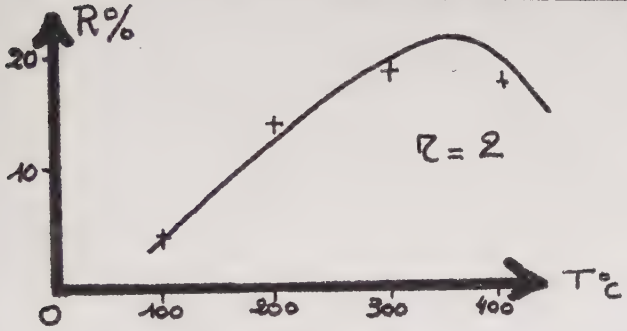
Dans les produits récupérés nous retrouvons en majorité de l'oxyde de mésityle et cela quel que soit le rapport molaire π du mélange injecté. Cela est dû vraisemblablement au fait que les aldéhydes employés sont plus réactifs que l'oxyde de mésityle.

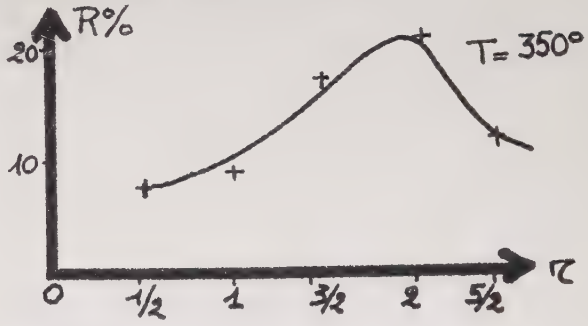
Condensation oxyde de mésityle - crotonal.



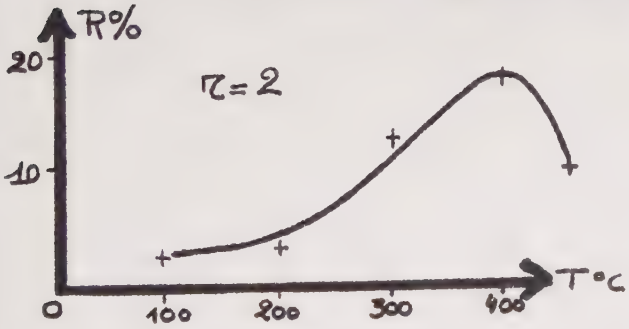


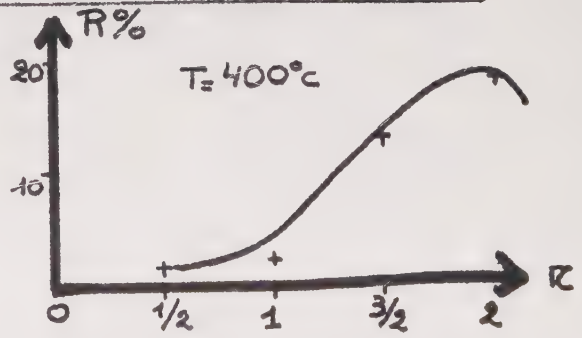
Condensation oxyde de mésityle - aldéhyde tiglique.



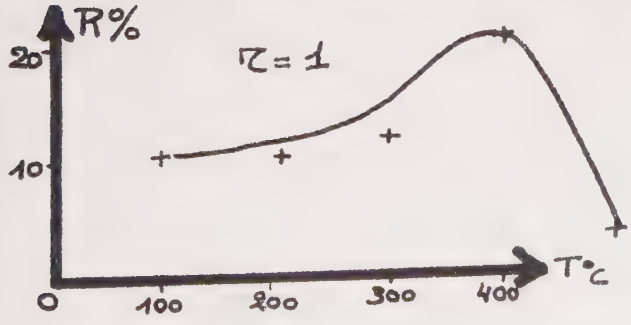


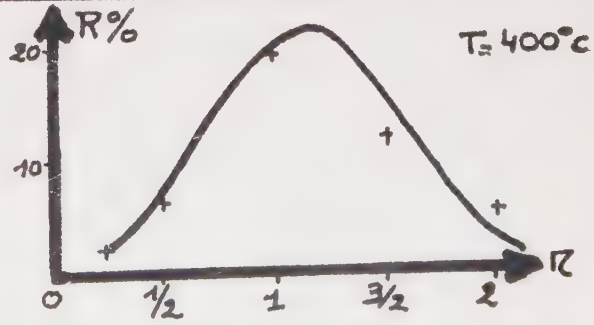
Condensation oxyde de mésityle - α éthyl β propyl acroleine.





Condensation oxyde de mésityle - aldéhyde cinnamique.





III - CINETIQUE (schéma de réactions)

Nous voulons étudier l'évolution de la réaction en fonction du temps.

Les conditions de la manipulation sont les suivantes :

P = 70 kg/cm^2
T = 160°
V = 200 cc/h
100 g de MgO pyrolysée
1200 cc d'oxyde de mésityle injectés

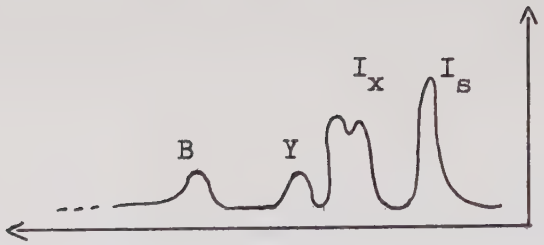
Ces valeurs ne sont qu'indicatives, car nous ne pouvons pas être certain de l'exactitude des paramètres. En effet nous observons des variations de pression de 5 kg/cm^2 par heure soit environ 7 %, de même, la température indiquée est celle qui nous est donnée par la lecture des " pyrectrons ", ce n'est sûrement pas celle au niveau du catalyseur.

Nous faisons des prélèvements en vidant le récepteur toutes les demi-heures.

Sur chaque fraction, nous distillons l'oxyde de mésityle n'ayant pas réagi puis le condensat est divisé en trois fractions :

Eb, 0,3	→	jusqu'à 70°	→ Isophorone
Eb, 0,3	→	70° → 95°	→ Ix + Y
Eb, 0,3	→	> 95°	→ B et produits supérieurs

le chromatogramme sur colonne de cyanosilicone à 160° étant :



Par chromatographie et à l'aide de la pesée, nous pouvons avoir le pourcentage de chaque produit dans la fraction considérée et le poids de ce produit dans le condensat. Le calcul d'erreur montre que nous faisons une erreur maximum moyenne de 0,08 g pour un poids moyen de 2 grammes.

Les indices de réfraction sont pris sur la fraction brute recueillie au bas du four. Nous voulions, ainsi, trouver un moyen simple pour déterminer la fin de la réaction.

Tableau de résultats et courbes :

Nous portons les poids de produits recueillis en fonction du temps.

DISCUSSION :

Nous pouvons remarquer que :

- Le catalyseur ne semble favoriser la condensation qu'au bout d'un certain temps que nous appellerons période d'induction. Pendant ce laps de temps il y à formation de polymères ;
- Le rendement maximum n'est pas atteint au même instant pour tous les produits :

Isophorone	$C_9H_{14}O$	2 h
Y B	$C_{12}H_{18}O$	2 h
Ix	$C_{12}H_{18}O$	2 h 30

l'isoxylitone étant le produit pour lequel nous obtenons le meilleur rendement ;

Tableau de résultats

Condensation de l'oxyde de mésityle seul

Etude de la réaction en fonction du temps

Temps	P. Prod. recueilli	P. OM recueilli	Poids condensat	P. Is	P. Ix	P. Y	P. B	Indice	P. de polymères
½ h	10	10	0					1,4437	
1 h	76	76	0					1,4421	
1 h 30	69	45	16,5	2,57	3,04	2,75	1,95	1,4681	7
2 h	70	42	22,3	2,7	5,17	3,11	2,71	1,4695	5,5
2 h 30	70	48	18	1,70	6,70	2,85	2,25	1,4591	4
3 h	67	54	11,4	0,6	4,84	1,65	1,39	1,4533	1,5
3 h 30	63	47	5,2	0,37	1,94	0,49	0,61	1,4487	0,5
4 h	66	52	3,1	0,17	1,28	0,41	0,34	1,4463	0,5
4 h 30	94	91	2,8	0,12	1,12	0,43	0,28	1,4447	0,5
5 h	93	90	2,7	0,15	0,95	0,34	0,25	1,4435	0,5
5 h 30	143	141	1,8	0,04	0,63	0,26	0,14	1,4435	0,5
6 h	24	24	0,3					1,4427	

. la courbe des indices est parallèle à la courbe du poids de condensat. Nous pouvons conclure qu'il est inutile de continuer la réaction au delà de trois heures (600 cc injectés) car les rendements sont ensuite trop faibles.

Avant d'aborder le dernier paragraphe, nous pouvons reprendre certains points particuliers :

a) le catalyseur régénéré donne des rendements supérieurs à tout autre catalyseur qu'il soit traité, pyrolisé, ou non ;

b) la désorption est facilitée à haute température (T> 350°) ;

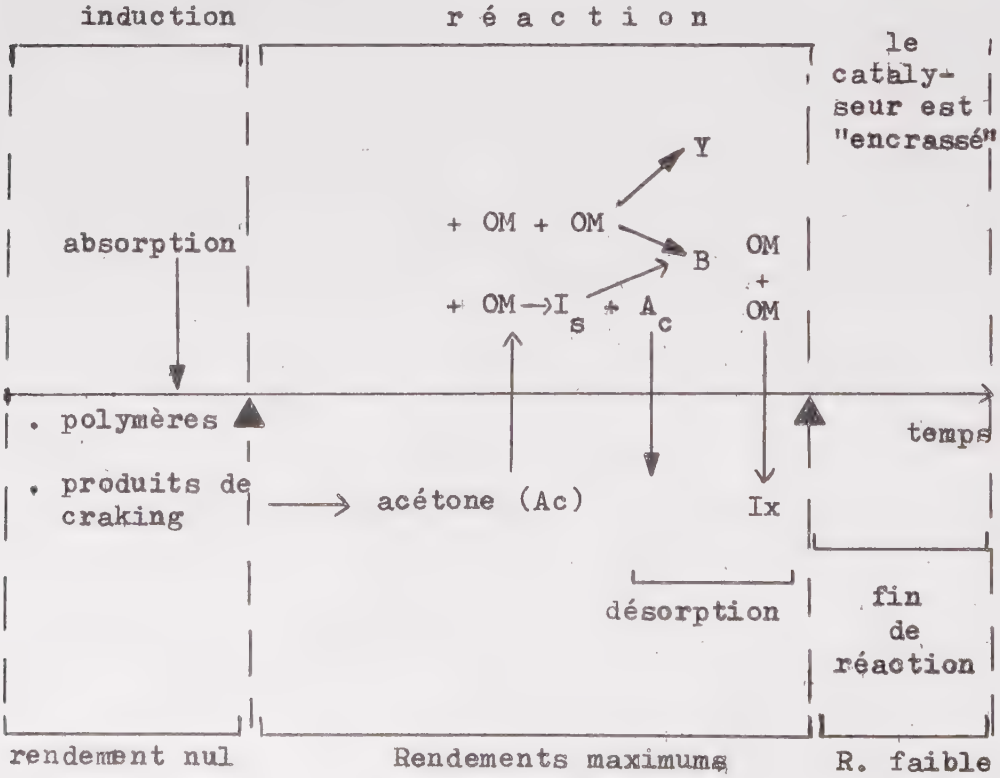
c) à basse température, nous retrouvons de l'oxyde de mésityle par lavage de la colonne à l'éther ;

d) la réaction admet une période d'induction ;

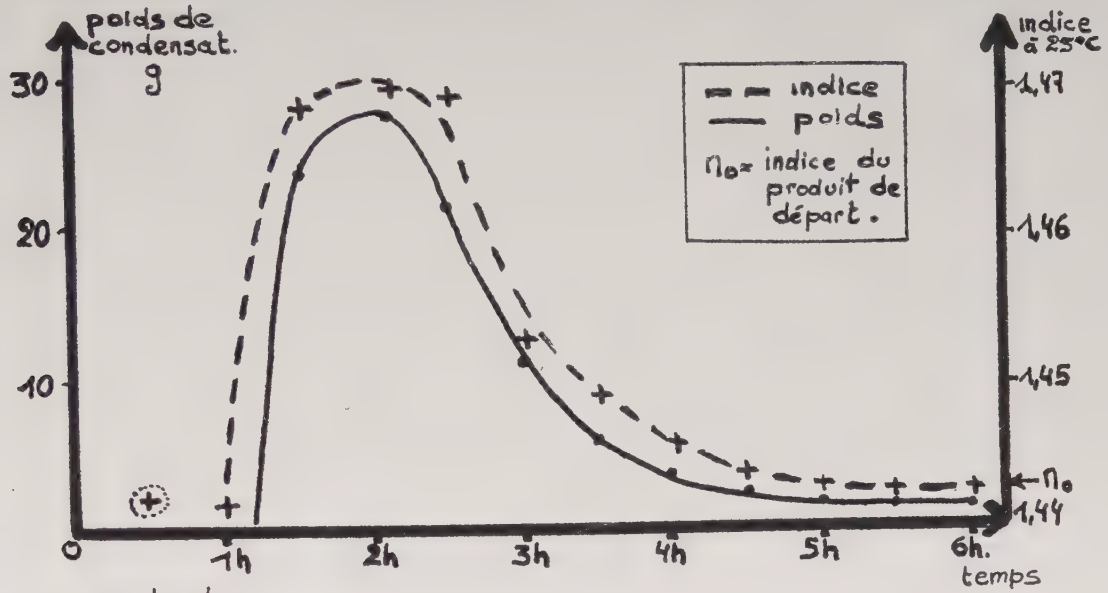
e) la formation de polymères s'effectue pendant cette période ;

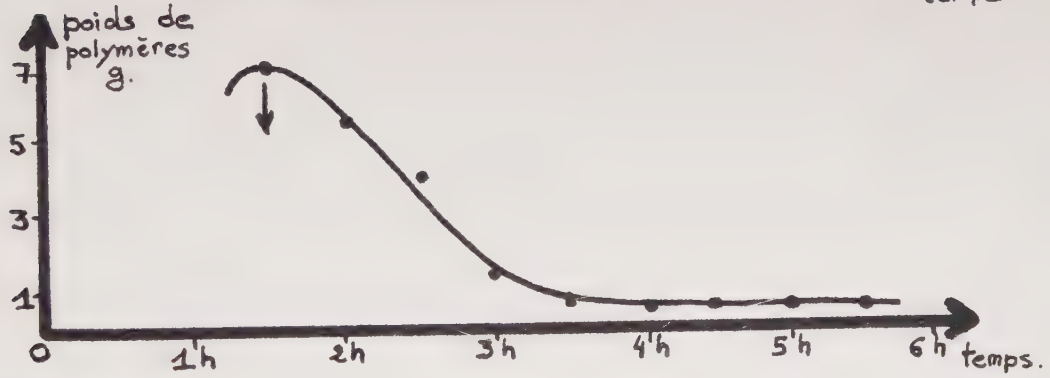
f) le produit donnant le meilleur rendement se forme en dernier.

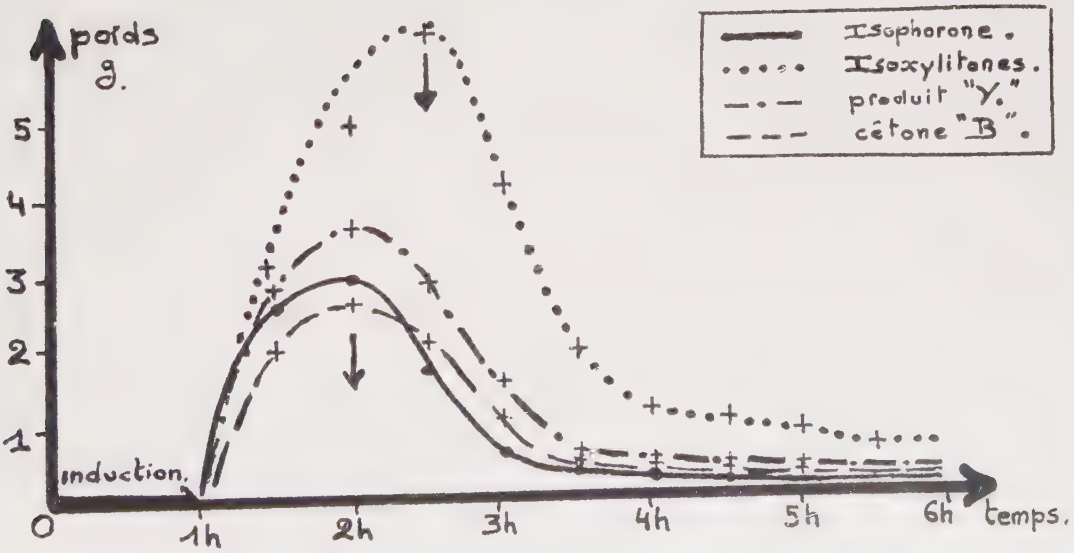
Par suite, nous pouvons supposer le schéma réactionnel reproduit ci-dessous :



Condensation sous pression de l'oxyde de mésityle. (P: 10 Kg/cm²)
Etude de la réaction en fonction du temps.





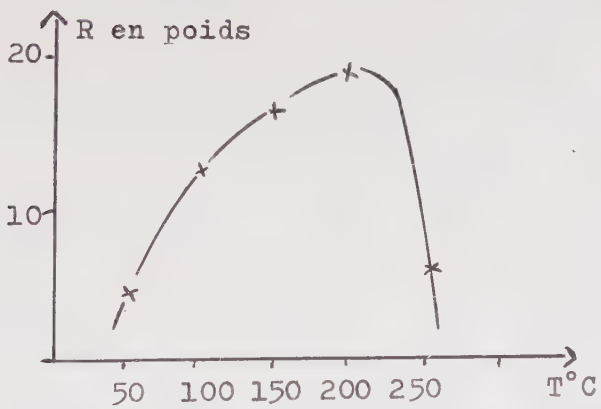


CONDENSATION SOUS VIDE DE L'OXYDE DE MESITYLE

Opérant à des températures supérieures ou égales à 50°C sous 16 mm de Hg (vide de la trompe à eau) nous sommes donc en phase gaz.

En fonction de la température nous pouvons tracer la courbe de rendements en produits condensés pour les conditions suivantes :

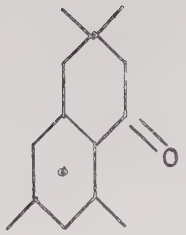
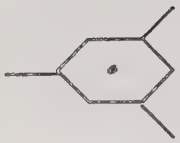
16 mm de Hg
200 g de catalyseur
2 moles injectées en 4 heures environ.



Nous obtenons donc sensiblement les mêmes rendements maximums par rapport aux manipulations sous pression, mais il faut tenir compte que nous prenons une quantité double de catalyseur.

Grâce à la chromatographie en phase vapeur, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Nous obtenons les mêmes produits que ceux obtenus par manipulation sous pression, mais les proportions d'isophorone sont augmentées. De plus, ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous obtenons les produits α et β de structure :

(α)  (β.) >C = C 

- Par lavage de la colonne après réaction, nous obtenons des produits condensés et de l'oxyde de mésityle.

D'autre part, nous observons la formation d'environ 3 à 5 g d'eau par manipulation.

Enfin, nous n'avons pas formation de polymères car nous recueillons en poids ce que nous avons injecté à 2-3 grammes près. Ce fait nous a d'ailleurs conduit à faire l'expérience suivante :

P = 16 mm Hg ; T = 200° - 200 g de catalyseur régénéré, 98 g (1 mole) injectés en deux heures, environ.

Nous recyclons, dans les mêmes conditions, le produit de départ récupéré donc n'ayant pas réagi, sur le même catalyseur, non régénéré.

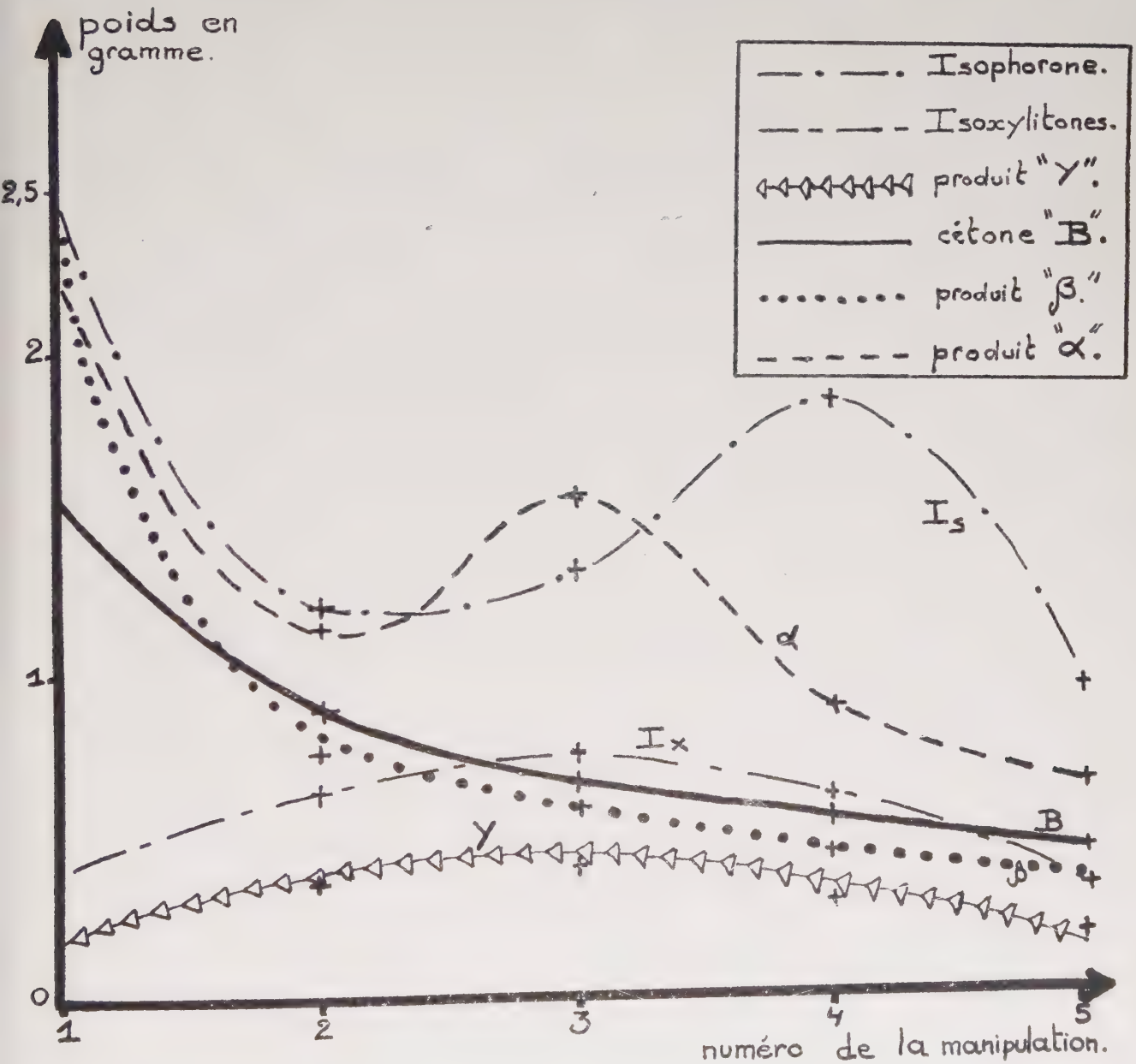
Par pesée et chromatographie en phase vapeur, nous suivons l'évolution de la réaction, ce qui nous montre tout d'abord, qu'il n'est plus nécessaire de continuer l'expérience, après la cinquième injection.

Nous obtenons les résultats suivants : Tableau I

	Poids OM injecté	Poids de produit recueilli	Poids OM récupéré	Poids de condensat	Poids d'eau recueillie
1ère injection	98	97	77	15	3
2ème injection	77	74	61	6	2
3ème injection	61	57	46	6	0,5
4ème injection	46	45	39	4	0,5
5ème injection	39	35	29	2	0,5

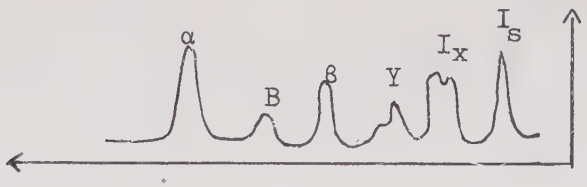
Condensation de l'oxyde de mésityle -

- sous vide ($P = 15$ mm Hg)
- recyclage du produit de départ n'ayant pas réagi.



En fin de deuxième injection, le catalyseur est déjà partiellement encrassé.

Par C.P.V., sur colonne de cyanosilicone, nous pouvons suivre l'évolution de la composition du condensat en fonction du numéro de l'injection et tracer les courbes correspondantes : voir tableau et courbes.



RESULTATS

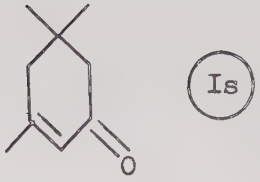
Manipulation sous vide de l'oxyde de mésityle

recyclage du produit de départ

poids des différents produits recueillis en fonction du numéro de la manipulation → Tableau II

Numéro de la manipulation	Is	Ix	Y	B	β	α
1	2,5	0,43	0,22	1,53	2,4	2,25
2	1,22	0,63	0,35	0,84	0,78	1,16
3	1,32	0,66	0,37	0,78	0,6	1,54
4	1,84	0,49	0,26	0,57	0,45	0,9
5	0,97	0,33	0,24	0,44	0,38	0,67

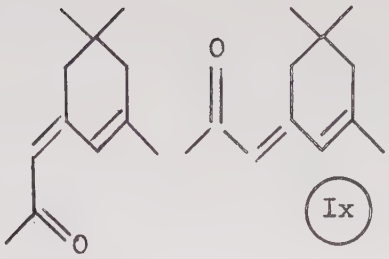
Pour plus de clarté pour la suite, nous pouvons considérer à nouveau les formules des produits obtenus.



Is

formé par

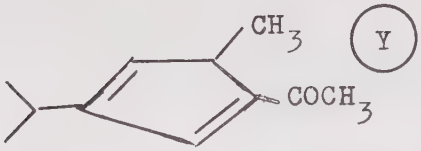
OM + acétone



Ix

OM + OM

par une réaction de Michaël



Y

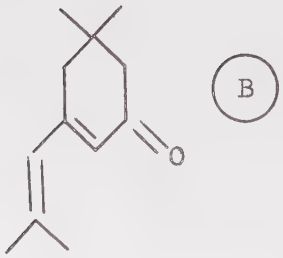
OM + OM

déconjuguée par une réaction de Michaël

β

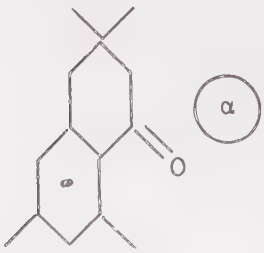
OM + OM

par double crotonisation



B

par { OM + OM ou Is + acétone



α

par { B + acétone déméthanation et aromatisation

Les courbes montrent que :

1/ Les rendements maximums des produits n'ont pas lieu en même temps (ainsi que pour l'étude cinétique sous pression). Les produits ne faisant pas intervenir une réaction de Michaël ou supposant une dégradation de la molécule d'oxyde de mésityle (en acétone) se forment en premier. C'est ainsi que les produits isophorone, B, β, et α présentent un maximum à la première manipulation, alors que les produits Ix et Y donnent un rendement minimum.

En conséquence, nous pouvons supposer qu'il y a coupure de la molécule d'oxyde de mésityle sur le catalyseur neuf, pour donner, de l'acétone ainsi que formation des produits de crotonisation donc avec mise en liberté d'eau.

(Le tableau I montre d'ailleurs que nous recueillons le plus d'eau à la fin de la première manipulation.

Ces résultats semblent montrer qu'au début de la réaction le catalyseur ne favorise pas la réaction de Michaël. Mais que, par coupure et polymérisation du produit, il inhiberait certains centres de sa surface. Nous pouvons également envisager qu'il y a concurrence entre les réactions de coupures et les réactions de condensations. Toutefois, ceci reste du domaine des suppositions.

Afin de mieux connaître l'action catalytique, il serait par exemple valable de recycler tous les produits recueillis sur le même catalyseur et voir s'il y a ou non une évolution dans la composition du condensat.

2/ Le deuxième maximum de l'isophorone peut être expliqué par le fait que ce produit ne peut ensuite plus réagir sur le catalyseur (ayant trop de centres actifs détruits), pour donner les produits B et α.

3/ A la cinquième injection, nous obtenons un minimum pour tous les produits vraisemblablement car le catalyseur est alors trop "encrassé" pour réagir.

Nous pouvons, toutefois, faire remarquer que la diminution du rendement pour certains produits peut être due à deux causes, ou bien ils réagissent pour donner d'autres produits, ou bien leur taux de formation est diminué par l'encrassement du catalyseur.

4/ A la troisième manipulation, le maximum de α correspond à une diminution du rendement de B et β.Ce dernier ne comportant pas de fonction cétone nous avons supposé que le produit B réagissait sur une molécule d'acétone pour donner le produit α . Ceci nous a amené à condenser le mélange équimoléculaire oxyde de mésityle -acétone.

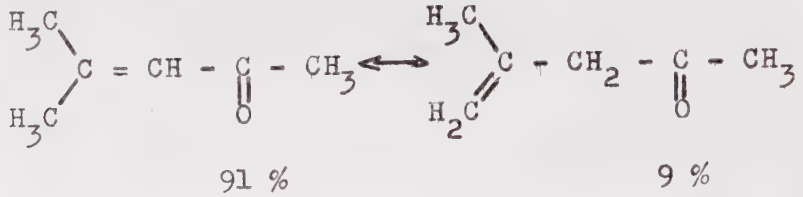
Un essai sous vide nous montre que cette manipulation est difficilement réalisable car l'acétone distille dans l'ampoule d'injection.

Par contre, sous 70 kg/cm^2 de pression, à 400°C, nous obtenons 7 g de produits α pur à 98 % (fraction $Eb_{0,5}$ 136° - 140° C). Sous 10 kg/cm^2, le rendement tombe aux environs de 3g sans pour cela qu'il y ait formation du produit B. Rappelons que la condensation de l'oxyde de mésityle dans des conditions analogues ne donne pas le produit α .

Ces résultats semblent donc prouver qu'en présence d'un excès d'acétone, B réagit pour donner α.

5/ En dernier point, nous pouvons signaler que l'oxyde de mésityle de départ présente en C.P.V. 2 pics dans le rapport un pour dix (exactement 91 et 9 %).

Ces deux pics correspondent aux formes conjuguée et déconjuguée.



91 % 9 %

A la fin de la cinquième injection, l'oxyde de mésityle récupéré présente également deux pics en C.P.V. mais dans le rapport 75/25.

Nous avons dosé également ce mélange par R.M.N. sur le spectre suivant → δ en ppm.

1,73 - CH_3 de la forme non conjuguée porté par un C non chargé

1,87 - CH_3 de la forme conjuguée

2,1 - $COCH_3$ et - CH_3 de la forme conjuguée

3,04 $-CH_2-$ en α du $>C=O$ de la forme déconjuguée

4,80 $=CH_2$ éthylénique en bout de chaîne

6,01 $>CH-$ éthylénique de la forme conjuguée.

En faisant le rapport de l'intégration des bandes à 1,73 et 1,87 ppm par exemple, nous trouvons que le mélange contient :

79 % de la forme conjuguée,
21 % de la forme déconjuguée

Donc, la proportion de forme déconjuguée a augmenté de 12% ce qui semble montrer que la magnésie agit en tant que catalyseur basique vis à vis de l'oxyde de mésityle et déplace ainsi l'équilibre vers la formation de la forme déconjuguée.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous avons pu montrer que les condensations sous pression en phase liquide se font le plus généralement par une réaction de Michaël en γ, suivie de crotonisation. Toutefois, nous trouvons également des produits de simple crotonisation entre deux molécules surtout pour les condensations mixtes.

Nous avons pu mettre en évidence certains mécanismes de réaction ainsi que le rôle du catalyseur et proposer un schéma réactionnel.

Enfin nous avons supposé l'évolution de certains produits qui semblent être en fait des intermédiaires pour la formation de produits de masse moléculaire plus élevée

B I B L I O G R A P H I E

1) BERNHAUER, K. IIRRGANG, Liebig's Ann 525-43 (1936)
2) BRUNDMANN, BERICHTE, 523-81 (1948)
3) WIEMANN, MARTINEAU, TIQUET, B.S.C.F. 1633 (1955)
884 (1958)
4) DUPAYRAT, Thèse d'Ing. Docteur Paris (1960)
5) LACROIX, Thèse d'Ing. Docteur Paris (1962)
6) WIEMANN, Mme SA LE THI THUAN, B.S.C.F. 696 (1957)
697 (1956)
WIEMANN, Mme SA LE THI THUAN, CONIA, B.S.C.F. 908 (1957)
7) CONIA, Compte rendu 240-1545 (1955)
8) FURTH, Thèse d'Université Paris (1961)
9) NIELSEN, J. Amer. Chem. Society, 79-2518 (1957)
10) GODFROID, Thèse d'Etat Paris (1964)
11) CONIA, B.S.C.F., 1392 (1959)
12) MARTIN, HAUSER, Chemical Review 63 p. 311 (1963)
13) ROGINSKY, C.R. Acad. Sc. U.R.S.S. 67-97 (1949)
14) DAVIES H.O., J. Chem. Physics 68-2047 (1963)
15) GERMAIN, Monographies Dunod, Catalyse hétérogène
16) TRAMBOUZE, MOURGUES, PERRIN,J. Chimie Phys. 51-723 (1954)
17) ROUZANI, Thèse d'Etat, en cours
18) LEPOUTERE, Thèse d'Ing. Docteur, Paris (1963)
19) KNOEVENAGEL, BLACK, BERICHTE 39-3451 (1906)
20) CONIA, B.S.C.F. 690 (1954)
21) KERP, MULLER, Annalen der Chemie 299-203 (1898)
22) KERP, MULLER, BERICHTE, 39-3441 (1906)
23) BODROUX, TABOURY, B.S.C.F. 952 (1909)
24) BRAUDE, J. Chem. Phys. 4054 (1956)
25) FURTH, B.S.C.F. 1819 (1965)
26) ERSKINE, WAIGHT, J.C.S. 3425 (1960) Sept.
27) MECKE, NOACK, Spectrochimie, Acta 391 (1958) Déc.
28) BENTLEY, EVERWARD, MAISDEN, SUTTON, J.C.S. 2963 (1949)
29) JACKMANN, WILEY, J.C.S. 2881 (1960)
30) WILLIAM, BACCA, Tetrahedron 2021 (Août 1965)

31) WILLIAM, BACCA, Tetrahedron Letters 2305 (Juil. 1965)
32) HATTON, RICHARDS, Molecular Physics 5-153 (1962)
33) HUONG, MILLON, J.A.C.S. 68-2487 (1946)
34) BALDWIN. J.O.C. 30-2423 (1965)
35) GILLAM, STERN, Electronic absorption spectroscopy
36) JOSIEN, LACOMBE, Journal Chim-Phys. 1965-52 (1962)
37) UNITED STATES PATENT OFFICE 2.434 631 Schell D.C. (1945)
38) DANA, D.E.S.. Paris
39) NOACK, Jones, Canadian Jour. Chemistry 39-2201 (1961)
40) WR GAMBILL, Chem-eng. 66-15 - 181 (1959) Juin
41) HEILMANN, B.S.C.F. 112 (1957)

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"EFFETS DE SOLVANTS EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE - APPLICATION A LA CONFIGURATION"

Vu et approuvé :
Paris, le 2 mai 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'Imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris :
Jean ROCHE